

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BAZI BENZO[*c*]SİNNOLİN TÜREVLERİNİN SPEKTROSKOPİK ve  
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FUNDA ÖZCAN ÖZTÜRK

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2008

Her hakkı saklıdır

Funda ÖZCAN ÖZTÜRK tarafından hazırlanan “Bazı Benzo[c]Sinnolin Türevlerinin Spektroskopik ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 15/10/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Esmâ KILIÇ

**Jüri Üyeleri:**

**Başkan:** Prof. Dr. Feyyaz Onur

Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı

**Üye:** Prof. Dr. Esmâ KILIÇ

Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı

**Üye:** Prof. Dr. Emine KILIÇ

Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı

**Üye:** Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı

**Üye:** Prof. Dr. Adnan KENAR

Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Orhan ATAKOL**

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Doktora Tezi

Funda ÖZCAN ÖZTÜRK

### BAZI BENZO[*c*]SİNNOLİN TÜREVLERİNİN SPEKTROSKOPİK ve ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Esmâ KILIÇ

Bu çalışmada, 2-[(8-hidroksikinolin-5-il)azo]benzo[*c*]sinnolin (HKAB) ile benzo[*c*]sinnolin ve azobenzenin hem susuz hem de sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametri (DPV), kare dalga voltametri (SWV), kronokulometri (CC), kronoamperometri (CA), sabit potansiyelli kulometri gibi teknikler kullanılarak incelendi. Susuz ortamda yapılan elektrokimyasal çalışmalar, Pt mikroelektrota, 0,10 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren dimetilsülfoksitte (DMSO) gerçekleştirilirken, sulu ortamdaki çalışmalar, asılı cıva elektrotta, Britton-Robinson (BR) tamponu kullanılarak hacimce % 50 DMSO-% 50 su içeren çözeltilerde yapıldı. Yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucunda, HKAB'nin indirgenme reaksiyonuna ait aktarılan elektron sayısı, difüzyon katsayısı, standart heterojen hız sabiti hesaplandı ve olası elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna ait mekanizma önerildi. HKAB'nin spektrofotometrik özelliklerinin incelendiği çalışma ise, % 50 DMSO % 50 su ortamında asetik asit/sodyum asetat tamponu kullanılarak pH yaklaşık 5,0'de gerçekleştirildi. HKAB'nin absorpsiyon spektrumundan elde edilen absorbans değerlerine, çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri uygulanarak HKAB ile Cu (II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II) ve Fe(II) metal iyonlarını içeren bir çözeltide bu metal iyonlarının herhangi bir önayırma işlemi yapılmaksızın nicel analizinin yapılabilirliği araştırıldı.

**Ekim 2008, 160 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** 2-[(8-hidroksikinolin-5-il)azo]benzo[*c*]sinnolin, benzo[*c*]sinnolin, azobenzen, elektrokimyasal davranış, voltametri, çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri, nicel analiz.

## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

### INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC and ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOME BENZO[C]CINNOLINE DERIVATIVE

Funda ÖZCAN ÖZTÜRK

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. Esmâ KILIÇ

In this study, the electrochemical behaviours of 2-[(8-hidroxyquinoline-5-yl)azo]benzo[c]cinnolin (HQAB), azobenzene and benzo[c]cinnoline either in nonaqueous or in aqueous media were investigated by using cyclic voltammetry (CV), differential pulse voltammetry (DPV), square wave voltammetry (SWV), chronocoulometry (CC), chronoamperometry (CA), controlled potential electrolysis (BE) techniques. Aqueous medium studies were performed in 50 % dimethylsulfoxid (DMSO)-50 % water mixtures containing Britton-Robinson (BR) buffer, at hanging mercury electrode, while the non-aqueous studies were carried out in DMSO solutions containing 0,10 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate, at platinum electrode. The number of electrons transferred in the reduction of the investigated compounds studied, their diffusion coefficients, standard heterogeneous rate constants were calculated, and the probable electrochemical reduction mechanisms were proposed. Also, spectrophotometric studies of HQAB were carried out in 50 % DMSO-50 % water mixture at pH=5.0 by using acetic acid-acetate buffer solution. Multivariable calibration methods were applied to the absorbance values obtained from the absorption spectrum of HQAB. In solutions consisting of Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(II) metal ions, quantitative analysis of these metal ions by using HQAB could be made or not without any preseparation technique was investigated.

**October 2008, 160 pages**

**Key Words:** 2-[(8-hidroxyquinoline-5-yl)azo]benzo[c]cinnolin, benzo[c]cinnolin, azobenzene, electrochemical behaviour, voltametry, multivarite calibration methode, quantitative analyse.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan, bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Esmâ KILIÇ'a,

Tezimin her aşamasında çalışmama yön veren Tez İzleme Komitesinin değerli üyeleri; Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Feyyaz ONUR'a ve Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Emine KILIÇ'a,

Kemometrik ve elektrokimyasal çalışmalarım sırasında bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Adnan KENAR'a ve Sayın Doç. Dr. Zehra DURMUŞ'a,

Tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini esirgemeyen Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarının tüm çalışanlarına,

Maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olduklarına inandığım aileme, oğluma ve eşime içtenlikle teşekkür ederim.

Funda ÖZCAN ÖZTÜRK

Ankara, Ekim 2008

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xvii
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	4
2.1 Elektrokimyasal yöntemler .....	4
2.1.1 Susuz ortamda uygulanan elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması.....	5
2.1.1.1 Dönüşümlü voltametri (CV).....	6
2.1.1.1.1 Adsorpsiyonun dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	10
2.1.1.2 Diferansiyel puls voltametri (DPV).....	11
2.1.1.3 Kare dalga voltametri (SWV).....	12
2.1.1.4 Kronoamperometri (CA).....	13
2.1.1.5 Kronokulometri (CC).....	14
2.1.1.6 Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE) .....	15
2.1.2 Susuz ortam redoks reaksiyon mekanizmalarının incelenmeleri .....	15
2.2 Kemometrik Yöntemleri .....	18
2.2.1 Çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri .....	20
2.2.1.1 Klasik en küçük kareler yöntemi (CLS) .....	20
2.2.1.2 Temel bileşen regresyon yöntemi (PCR) .....	24
2.2.1.3 Kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) .....	26
2.2.2 Çalışma setinin hazırlanması .....	28
2.2.2.1 Plackett-Burman tasarımı .....	28
2.2.3 Çapraz validasyon işlemi .....	33
2.3 Kaynak Araştırması .....	34
2.3.1 Elektrokimyasal çalışmalar.....	34
2.3.2 Kemometrik çalışmalar.....	42
3. MATERYAL ve YÖNTEM .....	46
3.1 İncelenen Maddelerin Sentezi .....	46
3.2 Elektrokimyasal Çalışmalar.....	46
3.2.1 Elektrokimyasal ölçme sistemi.....	46

3.2.2 Kullanılan elektrotlar.....	48
3.2.3 Çalışma elektrotlarının temizlenmesi .....	49
3.2.4 Kullanılan diğer cihaz ve malzemeler.....	49
3.2.5 Kullanılan kimyasal maddeler.....	50
3.2.6 Destek elektrolit stok çözeltilerinin hazırlanması .....	50
3.2.7 İncelenen maddelerin çözeltilerinin hazırlanması .....	52
3.2.8 Standart referans ferrosen ve ferrisiyanür çözeltilerinin hazırlanması .....	52
3.2.9 BR tamponu içeren çözeltilerin hazırlanması.....	53
3.2.10 Sabit potansiyelli kulometri çalışmalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	53
3.2.11 Dönüşümlü voltametri deneylerinin yapılışı.....	53
3.2.12 Kronoamperometri deneylerinin yapılışı .....	54
3.2.13 Kronokulometri deneylerinin yapılışı .....	55
3.2.14 Bulk elektroliz deneylerinin yapılışı .....	55
3.2.15 Difüzyon katsayısının ( $D$ ) hesaplanması .....	56
3.2.16 Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısının ( $n$ ) hesaplanması .....	57
3.2.17 Standart heterojen hız sabitinin ( $k_s$ ) hesaplanması .....	58
3.2.18 Diferansiyel puls voltametri deneylerinin yapılışı.....	60
3.2.19 Kare dalga voltametri deneyinin yapılışı.....	60
3.2.20 Bulk elektroliz sonrası ürün analizi.....	60
3.3 Spektrofotometrik Çalışmalar.....	61
3.3.1 Spektrofotometrik ölçme sistemi.....	61
3.3.2 Kullanılan kimyasal maddeler.....	62
3.3.3 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tamponunun hazırlanması.....	63
3.3.4 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponunun hazırlanması.....	63
3.3.5 İncelenen maddenin çözeltisinin ve metal çözeltilerinin hazırlanması.....	63
3.3.6 Spektrumların alınması.....	64
3.3.7 Çalışma setinin hazırlanması.....	64
3.3.8 Metal iyonların nicel tayin yöntemleri.....	65
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	67
4.1 Dimetilsülfoksit Ortamında Platin Mikro Elektrotta Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar.....	68
4.1.1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları.....	68
4.1.1.1 Piklerin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi .....	73
4.1.1.2 Maddenin adsorpsiyon özellikleri.....	73

4.1.2 Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları ( $n$ ), difüzyon katsayıları ( $D$ ) ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri ( $k_s$ ).....	76
4.1.2.1 Aktarılan elektron sayılarının ( $n$ ) sabit potansiyelli kulometriyle (BE) bulunması.....	77
4.1.2.2 Aktarılan elektron sayılarının ( $n$ ) ultramikro platin elektrot kullanılarak bulunması.....	78
4.1.2.3 Maddenin difüzyon katsayısının ( $D$ ) bulunması .....	79
4.1.2.4 Standart heterojen hız sabitlerinin ( $k_s$ ) bulunması.....	81
4.1.3 Derişim çalışması.....	84
4.1.4 Pt mikroelettrotta susuz ortamda HKAB'nin olası birinci indirgenme elektrot reaksiyon mekanizması ile ilgili çalışmalar .....	87
4.1.4.1 UV çalışmaları.....	87
4.1.4.2 ESR Çalışmaları.....	88
4.1.4.3 Dönüşümlü voltametri çalışmaları.....	88
4.1.5 Pt mikroelettrotta susuz ortamda HKAB'nin olası ikinci indirgenme elektrot reaksiyon mekanizması ile ilgili çalışmalar.....	91
4.1.5.1 ESR Çalışmaları.....	91
4.1.5.2 Dönüşümlü voltametri çalışmaları.....	92
4.1.6 Pt mikroelettrotta susuz ortamda HKAB'nin olası üçüncü indirgenme elektrot reaksiyon mekanizması ile ilgili çalışmalar.....	95
4.1.6.1 ESR Çalışmaları.....	95
4.1.6.2 Dönüşümlü voltametri çalışmaları.....	95
4.2 DMSO-Su Ortamında Asılı Cıva Elektrotta Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar.....	98
4.2.1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları .....	98
4.2.1.1 Piklerin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi.....	105
4.2.1.2 Maddelerin adsorpsiyon özellikleri.....	106
4.2.2 Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları ( $n$ ), difüzyon katsayıları ( $D$ ) ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri ( $k_s$ ).....	111
4.2.2.1 Aktarılan elektron sayılarının ( $n$ ) sabit potansiyelli kulometriyle (BE) bulunması.....	111
4.2.2.2 Maddenin difüzyon katsayısının ( $D$ ) bulunması .....	112
4.2.2.3 Standart heterojen hız sabitlerinin ( $k_s$ ) bulunması.....	112
4.2.3 Derişim çalışması.....	113
4.2.4 pik akımı ve pik potansiyellerine pH'nın etkisi .....	117



4.2.5 Asılı cıva elektrotta % 50 DMSO-% 50 su ortamında asidik pH ortamındaki olası reaksiyon mekanizmasının önerilmesi.....	119
4.2.6 Asılı cıva elektrotta % 50 DMSO-% 50 su ortamında bazik pH ortamındaki olası reaksiyon mekanizmasının önerilmesi.....	126
4.3 DMSO-Su Ortamında Yapılan Spektrofotometrik Çalışmalar.....	130
4.3.1 CLS yöntemi parametrelerinin değerlendirilmesi.....	134
4.3.2 PCR yöntemi parametrelerinin değerlendirilmesi.....	138
4.3.3 PLS yöntemi parametrelerinin değerlendirilmesi.....	142
4.3.4 Yapay numunelere uygulanan CLS, PCR ve PLS yöntemlerinin parametrelerinin değerlendirilmesi.....	146
5. SONUÇLAR.....	151
KAYNAKLAR.....	153
ÖZGEÇMİŞ.....	159

## SİMGELER DİZİNİ

A	Elektrodun yüzey alanı, cm <sup>2</sup>
ac	Alternatif akım
BE	Bulk elektroliz, sabit potansiyelli kulometri
BR	Britton-Robinson tamponu
C	Ana çözeltideki depolarizör derişimi, mol/L
CLS	Kalsik en küçük kareler yöntemi
C <sub>s</sub>	Standart referans maddenin derişimi, mol/L
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
CE	Yavaş bir kimyasal reaksiyonun ardından bir elektron aktarımının gerçekleştiği reaksiyon mekanizması
CGME	Damla büyüklüğü kontrol edilen cıva elektrot (Controlled growth mercury electrode)
CV	Dönüşümlü voltametri
D	Dipol moment
D	Difüzyon katsayısı, cm <sup>2</sup> /s
D <sub>s</sub>	Standart referans maddenin difüzyon katsayısı
dc	Doğru akım
DMSO	Dimetil sülfoksit
DPV	Diferansiyel puls voltametri
E	Uygulanan potansiyel, V
E <sup>0</sup>	Standart potansiyel veya formal potansiyel, V
EC	Elektron aktarım basamağından sonra bir kimyasal basamağın gerçekleştiği reaksiyon mekanizması

ECE	İki elektron aktarım basamağının arasında bir kimyasal basamağın gerçekleştiği reaksiyon mekanizması
EE	Ard arda iki elektron aktarım basamağının gerçekleştiği reaksiyon mekanizması
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli, V
$E_p$	Pik potansiyeli, V
$E_p^a$	Anodik pik potansiyeli, V
$E_p^k$	Katodik pik potansiyeli, V
ESR	Elektron spin rezonans spektroskopisi
$f$	Kare dalgaının frekansı, $s^{-1}$
$F$	Yükler arasındaki elektrostatik kuvvet
$F$	Faraday sabiti, 96500 C
Hg	Cıva
$i$	Maddenin ultramikro elektrotla elde edilen sınır akımı, A
$i_d$	Difüzyon akımı, A
İnd	İndirgenmiş tür
$i_p$	Pik akımı, A
$i_p^a$	Anodik pik akımı, A
$i_p^k$	Katodik pik akımı, A
$i_p^g / i_p^i$	Geri tarama akımının ileri tarama akımına oranı
$i_s$	Standart referans maddenin ultramikro elektrotla elde edilen sınır akımı, A
$k$	Hız sabiti
$k_s (k^0)$	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti, cm/s
$n$	Aktarılan elektron sayısı, 1/mol
$n_s$	Standart referans maddenin aktarılan elektron sayısı
PCR	Temel bileşen regresyon yöntemi

PLS	Kısmi en küçük kareler yöntemi
PRESS	Tahmin edilen hataların karelerinin toplamı
SEC	Kalibrasyonun standart hatası
SEP	Numunenin standart hatası
$Q(t)$	Devreden $t$ zamanda geçen yük miktarı, C
$Q_{dl}$	Çift tabakanın yük miktarı, C
$r$	Yükler arasındaki uzaklık
$R$	Regresyon katsayısı
$s$	Standart sapma
$S$	Maddenin Cottrell eğimi
$S_s$	Standart referans maddenin Cottrell eğimi
SW	Kare dalga
SWV	Kare dalga voltametri
$T$	Sıcaklık, K
$t$	Zaman, s
TBATFB	Tetrabutilamonyum tetrafloroborat
TLC	İnce tabaka kromatografisi,
UME	Ultramikro elektrot
UV	Ultra viyole
$v$	Tarama hızı V/s, mV/s
Yük	Yükseltgenmiş tür
$\Gamma$	Elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı mol/cm <sup>2</sup>
$\Delta E$	Puls genişliği, V
$\Delta E_p$	Pik potansiyelleri arasındaki fark, V

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Diferansiyel puls voltametriye puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli .....	12
Şekil 2.2	Kare dalga voltametriye puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli .....	12
Şekil 2.3	Olası elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarının şematik gösterimi .....	18
Şekil 2.4	Kemometrinin ilişkili olduğu disiplinler .....	19
Şekil 3.1	Çalışmanın yapıldığı elektrokimyasal sistem: Bioanalytical Systems (BAS) Electrochemical Analyzer BAS 100B cihazı ve BAS C3 elektrot hücre standı.....	47
Şekil 3.2	Çalışmanın yapıldığı elektrokimyasal sistem: CH Instruments Electrochemical Workstation CHI760B ve BAS CGME hücre standı .....	47
Şekil 3.3	Elektrokimyasal Sistem BAS 100B cihazına ait sabit potansiyelli kulometri çalışmaları için bulk elektroliz hücresi .....	48
Şekil 3.4	Çalışmada kullanılan Shimadzu UV 1601 görünür bölge spektrofotometresi .....	62
Şekil 4.1	HKAB, AZB ve BCC maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMSO sisteminde alınan dönüşümlü voltamogramları ( $C: 1,0 \times 10^{-3}$ M; $v: 0,1$ V/s; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot; referans elektrot: Ag/Ag <sup>+</sup> ) .....	69
Şekil 4.2	HKAB maddesinin TBATFB/ DMSO sisteminde 0,1 V/s tarama hızında birinci, ikinci ve üçüncü indirgenme piklerinden sonra geri taramada alınan dönüşümlü voltamogramları ( $C 1,0 \times 10^{-3}$ M; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot; referans elektrot: Ag/AgNO <sub>3</sub> ) .....	70
Şekil 4.3	HKAB, AZB ve BCC maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMSO sisteminde 0,1; 0,20; 0,5; 1 V/s'lik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları. ( $C 1,0 \times 10^{-3}$ M; çalışma elektrotu: Pt mikroelektrot; referans elektrot: Ag/Ag <sup>+</sup> ).....	72
Şekil 4.4	AZB ve BCC maddelerine ait $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla ( $v$ ) değişimi.....	72
Şekil 4.5	HKAB'nin 1.2. ve 3. piklerinin $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla ( $v$ ) değişimi .....	73
Şekil 4.6	HKAB, AZB ve BCC'ye ait Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $i_p^k - \log v$ grafiği ( $C: 1,0 \times 10^{-3}$ M) .....	75
Şekil 4.7	HKAB, AZB ve BCC maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $i_p^k - v^{1/2}$ grafiği ( $C: 1,0 \times 10^{-3}$ M) .....	76
Şekil 4.8	HKAB maddesinin -2,30 V'a kadar yapılan bulk elektroliz sonrasında alınan dönüşümlü voltamogramı: Çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot; tarama hızı: :0,1 V/s .....	78

Şekil 4.9	Ferrosenin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı ( $C: 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , $v: 3 \text{ mV/s}$ ) .....	80
Şekil 4.10	HKAB'nin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen CV voltamogramı ( $C: 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , $v: 3 \text{ mV/s}$ ) .....	80
Şekil 4.11	AZB'nin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen CV voltamogramı ( $C: 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , $v: 3 \text{ mV/s}$ ) .....	81
Şekil 4.12	BCC'nin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen CV voltamogramı ( $C: 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , $v: 3 \text{ mV/s}$ ) .....	81
Şekil 4.13	HKAB'nin birinci, ikinci ve üçüncü indirgenme piklerinin heterojen hız sabitinin ( $k_s$ ) $v^{1/2}$ ile değişimi .....	82
Şekil 4.14	HKAB'nin TBATFB/ DMSO sisteminde hazırlanan $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , $8,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ , $6,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ , $4,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ , $2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ çözeltilerinin derişim çalışmasına ait diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramları (Çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot, referans elektrod: $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ).....	85
Şekil 4.15	TBATFB/DMSO ortamında hazırlanan HKAB'ye ait diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarıyla elde edilen kalibrasyon grafiği (Çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot, referans elektrod: $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ).....	86
Şekil 4.16	HKAB'nin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında UV/görünür bölge spektrumu.....	87
Şekil 4.17	HKAB'nin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında tautomerik formları .....	88
Şekil 4.18	$1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ HKAB maddesinin birinci pikine ait 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında ( $i_p/v^{1/2}$ ) $\times C$ - $v$ grafiği .....	89
Şekil 4.19	HKAB'nin 1. pikinin 0,10 M TBATFB/DMSO sisteminde alınan çoklu dönüşümlü voltamogramları (döngü sayısı 10; $C: 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; $v: 0,1 \text{ V/s}$ ; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot) .....	90
Şekil 4.20	HKAB maddesinin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında, Pt mikroelektrottaki birinci indirgenme reaksiyonuna ait elektron aktarım basamağı .....	90
Şekil 4.21	HKAB maddesinin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında, Pt mikroelektrottaki birinci indirgenmeden sonra gerçekleşen kimyasal basamak.....	91
Şekil 4.22	HKAB'nin ikinci indirgenmesi için yapılan bulk elektroliz sonrasında oluşan çözeltinin ESR spektrumu .....	92
Şekil 4.23	HKAB'nin 2. pikinin 0,10 M TBATFB/DMSO sisteminde alınan dönüşümlü voltamogramı ( $C: 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; $v: 0,1 \text{ V/s}$ ; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot).....	93
Şekil 4.24	$1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ HKAB maddesinin ikinci pikine ait 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında $i_p^a/i_p^k$ - $v$ grafiği.....	93
Şekil 4.25	HKAB ve AZB'nin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında Pt mikro elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları ( $C: 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; $0,1 \text{ V/s}$ ).....	94
Şekil 4.26	HKAB maddesinin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında, Pt mikroelektrottaki ikinci pikle ilgili indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması .....	94

Şekil 4.27	HKAB'nin üçüncü indirgenmesi için yapılan bulk elektroliz sonrasında oluşan çözeltinin ESR spektrumu .....	95
Şekil 4.28	$1,0 \times 10^{-3}$ M HKAB maddesinin üçüncü pikine ait 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında $i_p^a/i_p^k$ -v grafiği .....	96
Şekil 4.29	HKAB ve BCC'nin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında Pt mikro elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları ( $C: 1,0 \times 10^{-3}$ M; 0,1 V/s).....	97
Şekil 4.30	HKAB maddesinin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında, Pt mikroelektrottaki üçüncü pikle ilgili indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması .....	97
Şekil 4.31	a. pH=3,5'te ve b. pH=9,4'te; HKAB, AZB, BCC maddelerinin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında her taramadan önce 10 dakika argon gazı geçirilerek asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları: ( $C: 2,0 \times 10^{-5}$ M; $v: 0,1$ V/s) .....	100
Şekil 4.32	a pH=3,5 b pH≈9,4'te HKAB maddesinin % 50 DMSO % 50 su sisteminde asılı cıva elektrotta 0,1 V/s tarama hızında her bir indirgenme pikinden sonra geri taramada alınan dönüşümlü voltamogramları ( $C: 2,0 \times 10^{-5}$ M; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot; referans elektrot: Ag/AgCl) .....	103
Şekil 4.33	(a) HKAB, (b) AZB ve (c) BCC maddelerinin hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında asılı cıva elektrot yüzeyinde 0,1; 0,5; 1,0 V/s'lik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları: ( $C: 2,0 \times 10^{-5}$ M, pH=3,5) .....	104
Şekil 4.34	(a) HKAB, (b) AZB ve (c) BCC maddelerinin hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında asılı cıva elektrot yüzeyinde 0,1; 0,5; 1,0 V/s'lik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları: ( $C: 2,0 \times 10^{-5}$ M, pH=9,4).....	105
Şekil 4.35	a. pH=3,5 ve b. pH=9,4'te HKAB, AZB ve BCC maddelerinin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında, asılı cıva elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $\log i_p^k$ - $\log v$ grafiği ( $C: 2,0 \times 10^{-5}$ M; $v: 0,1$ V/s).....	106
Şekil 4.36	a. pH=3,5 ve b. pH=9,4'te HKAB, AZB ve BCC maddelerinin hacimce % 50 DMSO % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $\log i_p^k$ - $\log v$ grafiği ( $C: 2,0 \times 10^{-5}$ M).....	107
Şekil 4.37	HKAB, AZB ve BCC'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen $i_p^k/Cv-v$ eğrileri (pH=3,5) .....	108
Şekil 4.38	HKAB, AZB ve BCC'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen $i_p^k/Cv-v$ eğrileri (pH=9,4).....	108
Şekil 4.39	HKAB, AZB ve BCC'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen $i_p^k/Cv-v^{1/2}$ eğrileri (pH=3,5).....	109
Şekil 4.40	HKAB, AZB ve BCC'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen $i_p^k/Cv-v^{1/2}$ eğrileri (pH=9,4).....	109

Şekil 4.41	HKAB'nin $2,0 \times 10^{-6}$ M, $4,0 \times 10^{-6}$ M, $6,0 \times 10^{-6}$ M, $8,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$ M, $2,0 \times 10^{-5}$ M çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen $i_p^k/C-C$ eğrileri.....	110
Şekil 4.42	HKAB maddesinin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan kare dalga voltamogramları (pH=3,5).....	114
Şekil 4.43	HKAB maddesinin 2. pikinin hacimce % 50 DMSO - % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının derişim ile değişimi (pH = 3,5).....	114
Şekil 4.44	HKAB maddesinin hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls voltamogramları (pH=9,4) .....	115
Şekil 4.45	HKAB maddesinin 2. pikinin hacimce % 50 DMSO - % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls elde edilen pik akımlarının derişim ile değişimi (pH = 9,4) .....	115
Şekil 4.46	HKAB maddesinin hacimce % 50 DMSO - % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta farklı pH değerlerinde alınan (a) diferansiyel puls, (b) kare dalga voltamogramları .....	117
Şekil 4.47	HKAB maddesinin 1. ve 2 piklerinin hacimce % 50 DMSO- %50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi ( $C: 2,0 \times 10^{-5}$ M) .....	118
Şekil 4.48	HKAB maddelesinin hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi ( $C:2,0 \times 10^{-5}$ M).....	118
Şekil 4.49	HKAB ve AZB'nin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları: ( $C: 2,0 \times 10^{-5}$ M; $v: 0,1$ V/s; pH:3,5).....	120
Şekil 4.50	$2,0 \times 10^{-5}$ M HKAB'nin birinci pikine ait % 50 DMSO % 50 su ortamında $(i_p/v^{1/2})C- v$ grafiği (pH:3,5) .....	120
Şekil 4.51	HKAB maddesinin, % 50 DMSO % 50 su ortamında, asılı cıva elektrottaki 1. indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması (pH=3,50) .....	121
Şekil 4.52	HKAB ve BCC'nin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları:( $C:2,0 \times 10^{-5}$ M; $v: 0,1$ V/s).....	122
Şekil 4.53	$2,0 \times 10^{-5}$ M HKAB'nin 2. pikine ait % 50 DMSO % 50 su ortamında $(i_p/v^{1/2})C- v$ grafiği .....	122
Şekil 4.54	pH=3,5'de HKAB maddesinin, % 50 DMSO % 50 su ortamında, asılı cıva elektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması .....	123
Şekil 4.55	Bulk elektrolizi sonrası HKAB çözeltilsinin ve standart madde 2-aminobenzo[c]sinnolinin UV görünür bölge spektrumu (pH=3,50) .....	124



Şekil 4.56	$2,0 \times 10^{-5}$ M HKAB'nin 3. pikine ait % 50 DMSO % 50 su ortamında $(i_p/v^{1/2})C$ - v grafiği .....	125
Şekil 4.57	HKAB maddesinin, % 50 DMSO % 50 su ortamında, asılı cıva elektrottaki üçüncü indirgenme pikinden sonra meydana elektron aktarım basamağı ve kimyasal basamak .....	125
Şekil 4.58	HKAB ve AZB'nin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları: ( $C:2,0 \times 10^{-5}$ M; $v: 0,1$ V/s, pH=9,40) .....	127
Şekil 4.59	$2,0 \times 10^{-5}$ M HKAB'nin 1. pikine ait % 50 DMSO % 50 su ortamında $(i_p/v^{1/2}) \times C$ - v grafiği (pH=9,40) .....	127
Şekil 4.60	$2,0 \times 10^{-5}$ M HKAB'nin 1. pikine ait % 50 DMSO % 50 su ortamında $i_p^a/i_p^k$ -v grafiği (pH=9,4) .....	128
Şekil 4.61	HKAB ve BCC'nin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları:( $C:2,0 \times 10^{-5}$ M; $v: 0,1$ V/s; pH: 9,4) .....	129
Şekil 4.62	$2,0 \times 10^{-5}$ M HKAB'nin 2. pikine ait % 50 DMSO % 50 su ortamında $i_p^a/i_p^k$ -v.grafiği (pH=9,4).....	129
Şekil 4.63	HKAB maddesinin, % 50 DMSO % 50 su ortamında, asılı cıva elektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması (pH=9,40) .....	130
Şekil 4.64	HKAB maddesinin % 50 DMSO % 50 BR tamponu karışımında farklı pH değerlerinde alınan UV görünür bölge spektrumları .....	131
Şekil 4.65	HKAB ve HKAB metal karışımlarının DMSO ortamında UV/görünür bölge spektrumları ( $C_{HKAB}:1 \times 10^{-4}$ M, $C_{Metal\ iyonu}: 1 \times 10^{-5}$ M) .....	132
Şekil 4.66	HKAB-Ni karışımının % 50 DMSO-% 50 su karışımında alınan UV görünür bölge spektrumları (a):pH=5,0; (b): pH=9,0 .....	134
Şekil 4.67	Cu, Ni ve Fe metal iyonlarının gerçek derişimleri ile CLS yöntemi ile hesaplanan derişimlerine ait regresyon grafiği.....	138
Şekil 4.68	Cu, Ni ve Fe metal iyonlarının gerçek derişimleri ile PCR yöntemi ile elde edilen derişimlerinin regresyon grafiği .....	142
Şekil 4.69	Cu, Ni ve Fe metal iyonlarının gerçek derişimleri ile PLS yöntemi ile elde edilen derişimlerinin regresyon grafiği .....	146

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Elektrokimyasal tekniklerin sınıflandırılması.....	5
Çizelge 2.2	Kimyasal reaksiyonlarla birlikte gerçekleşen elektrokimyasal mekanizmalar.....	16
Çizelge 2.3	Placket Burman 5 seviyeli tasarımı.....	32
Çizelge 3.1	Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri.....	51
Çizelge 3.2	Spektrofotometrik çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri.....	62
Çizelge 3.3	Cu, Ni, Pb, Zn, Mn ve Fe metal iyonları için CLS, PCR ve PLS yöntemlerinde kullanılan çalışma seti.....	65
Çizelge 3.4	Yapay numunelere uygulanan CLS, PCR ve PLS yöntemlerinde kullanılan çalışma seti.....	66
Çizelge 4.1	Elektrokimyasal davranışları incelenen maddelerin yapıları ve isimleri.....	67
Çizelge 4.2	0,10 M TBATFB/DMSO ortamında, platin mikro elektrotta, $1,0 \times 10^{-3}$ M HKAB, AZB ve BCC maddelerinin dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına göre değişimi.....	71
Çizelge 4.3	$1,0 \times 10^{-3}$ M HKAB'nin hacimce 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında platin mikro elektrotta CC tekniği kullanılarak elde edilen adsorpsiyon parametreleri <sup>b</sup> .....	75
Çizelge 4.4	DMSO'da 0,10 M TBATFB ortamında incelenen HKAB, AZB ve BCC'nin, platin mikro elektrot için hesaplanan difüzyon katsayıları, bulk elektrolizle hesaplanan aktarılan elektron sayıları, heterojen hız sabitleri.....	83
Çizelge 4.5	Hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında pH'ı yaklaşık 3,5'ta sabit tutulan $2,0 \times 10^{-5}$ M HKAB, AZB ve BCC maddelerine ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına göre değişimi.....	101
Çizelge 4.6	Hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında pH'ı yaklaşık 9,4'te sabit tutulan $2,0 \times 10^{-5}$ M HKAB, AZB ve BCC maddelerine ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına göre değişimi.....	102
Çizelge 4.7	$2,0 \times 10^{-5}$ M HKAB maddesinin hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta CC tekniği kullanılarak elde edilen adsorpsiyon parametreleri <sup>b</sup> .....	110
Çizelge 4.8	Hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında incelenen HKAB, AZB ve BCC maddelerinin, asılı cıva elektrot için hesaplanan difüzyon katsayıları, bulk elektrolizle hesaplanan aktarılan elektron sayıları, heterojen hız sabitleri.....	116
Çizelge 4.9	Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II) ve Fe(II) metal iyonlarının standart karışımları için CLS yöntemi ile elde edilen ortalama % geri kazanım sonuçları.....	135

Çizelge 4.10	Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II) ve Fe(II) metal iyonları karışımı analizinde uygulanan CLS yöntemindeki parametreler.....	136
Çizelge 4.11	Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II) ve Fe(II) metal iyonlarının standart karışımları için PCR yöntemi ile elde edilen ortalama % geri kazanım sonuçları.....	139
Çizelge 4.12	Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II) ve Fe(II) metal iyonları karışımı analizinde uygulanan PCR yöntemindeki parametreler ...	140
Çizelge 4.13	Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II) ve Fe(II) metal iyonlarının standart karışımları için PLS yöntemi ile elde edilen ortalama % geri kazanım sonuçları.....	143
Çizelge 4.14	Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II) ve Fe(II) metal iyonları karışımı analizinde uygulanan PLS yöntemindeki parametreler....	144
Çizelge 4.15	Cu, Ni, Pb, Zn, Mn ve Fe metal iyonları karışımı analizinde uygulanan CLS, PLS ve PCR yöntemindeki parametreler.....	147
Çizelge 4.16	Numunelerde CLS yöntemi ile hesaplanan Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe miktarları.....	148
Çizelge 4.17	Numunelerde PCR yöntemi ile hesaplanan Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe miktarları.....	149
Çizelge 4.18	Numunelerde PLS yöntemi ile hesaplanan Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe miktarları.....	150

## 1. GİRİŞ

Tarihte ilk çağlardan beri boyar maddeler insanoğlunun yaşamında yer almıştır. Eski çağlarda, doğadan birçok boya ve boyar maddeler elde edilmiştir. Tekstilde kullanılan boyar maddeler genellikle organik yapıdadır. Organik boyar maddelerin en önemli sınıfını azo boyar maddeleri oluşturmaktadır ve dünyadaki boyar madde üretiminin %50'sinden fazlasını kapsamaktadır.

Azo boyar maddelerin boyama gücü boyar maddelerin diğer önemli sınıfı olan antrakinin boyarların boyama gücünün yaklaşık iki katıdır. Bu boyar maddeler kolaylıkla elde edilebilir, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler. Bu özellikleri azo boyar maddeleri özellikle antrakinin boyarlarından üstün kılmaktadır (Gordon 1983). Tüm azo boyar maddeleri en az bir, daha sıklıkla iki tane azo grubuna bağlı aromatik halka içerirler. Azo boyar maddeler, çoğunlukla cis formundan daha kararlı olan trans formunda bulunurlar.

Azo grubu içeren temel kromojen azobenzendir. Farklı süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığı için bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılmaktadır. Benzen halkasında bir süstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, süstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammett bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkisiyle elektron çeken bir süstitüent olarak davrandığını göstermektedir (Gordon 1983). Azo boyar maddeler, tekstil, gıda, ilaç, kozmetik, plastik, fotoğraf filmi v.b. gibi daha birçok maddenin renklenmesinde kullanılmaktadırlar (Tan 2001).

Azo grubu boyar maddeler, ligand özelliği de gösterdiğinden, bunların metal kompleksleri de elde edilebilir. Elde edilen bu komplekslerin boyarmadde özelliği gösterdiği bilinmektedir (Saylam 2006). Metal kompleks boyarmaddeler, koordinasyon bileşiği olup protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Bu yüzden azo boyar maddelerin metal komplekslerinin özelliklerinin incelenmesi giderek önem kazanmaktadır.

Bu tez çalışmasında elektrokimyasal ve spektrofotometrik özellikleri incelenen 2-[(8-hidroksikinolin-5 il) azo] benzo[c] sinnolin iki hetero halka içeren bir azo bileşiktir. Heterosiklik bileşiklerin kimyada oldukça önemli bir yeri vardır. Birçok organik boyar maddenin yapısında heteroaromatik gruplar bulunmaktadır (Towns 1999). Bu özellik, incelenen maddenin önemini daha da arttırmaktadır.

İncelenen maddenin yapısında bulunan benzo[c]sinnolin ve türevlerinin biyolojik etkinlik gösterdikleri, 5,6-dihidrobenzo[c]sinnolinin siklik biasetil türevlerinin antiromatizmal etki gösterdiği (Matter 1958), alkil, alkoksil ve halojen taşıyan benzo[c]sinnolin türevlerinin kuvaterner amonyum tuzlarının katyonik boyar madde özelliğine sahip oldukları bilinmektedir (Kalk and Schuendehuette 1972).

Molekülün yapısında bulunan diğer bir grup olan 8-hidroksikinolin ve türevleri kuvvetli antibakteriyel özelliğe sahiptir (Henry *et al.* 1973, Deb and Gosch 1987, Zidan 2002). Antibakteriyel özellikleri kompleks oluşturma yetenekleriyle ilişkilidir (Bindary *et al.* 1999, Deda *et al.* 2004, Sonbati *et al.* 2001, Shoair *et al.* 2001). 8-hidroksikinolinin yapısında bulunan hidroksil grubunun ve azot atomunun birbirine yakın olması bu ligandın çeşitli metal iyonlarıyla suda çözünmeyen kelat bileşikleri oluşturmasını sağlamaktadır. Böylece 8-hidroksikinolin bakır, çinko, kadmiyum, alüminyum, bizmut, uranyum, mangan, demir ve nikel gibi metallerle aşırı seyreltik çözeltilerde bile kelat oluşturabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı analitik kimyada metallerin nicel tayinlerinin yapılmasında oldukça çok kullanılmaktadır. 8-hidroksikinolinin çözünmeyen kelatlar oluşturma yeteneği biyolojik çözeltilerde eser metalleri tespit etmekte de kullanılmaktadır. 8-hidroksikinolinin çeşitli aminlerle oluşturduğu azoboyar maddelerinin azo-hidrazo tautomerleşmesi gösterdiği gözlenmiştir. Bu türevlerin metal komplekslerinin sadece azo formunda bulunduğu görülmüştür (Deb and Gosch 1987, Henry *et al.* 1973). 8-hidroksikinolinin molekül içi hidrojen bağı yapması azo tautomerini kararlı kılmaktadır (Sawicki 1957). 8-hidroksikinolinin ve azo boyaları analitik kimyada kromotografik ve metalokromik indikatörler olarak önemli bir kullanım alanına sahiptirler (Hadi 1994)

Yapısında bu kadar önemli özelliklere sahip grupları içeren molekülün elektrokimyasal ve spektrofotometrik özelliklerinin incelenmesi önemlidir. Literatürde halen pek çok araştırmacının sulu-susuz sistemlerde, benzo[c]sinnolin, azobenzen ve 8- hidroksi kinolin gruplarının birini veya birkaçını içeren bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarına, metal komplekslerine ve spektrofotometrik özelliklerine ilişkin çalışmalarına rastlanmaktadır (Laviron and Mugnier 1978, Graham and Donald 1975, Durmuş vd. 2000, Erikson and Nyholm 2001, Dubenska *et al* 2001, Uçar vd. 2002, Menek vd. 2004).

Bu tez çalışmasında, Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Emine Kılıç tarafından sentezlenen ve yapısında azobenzen, benzo[c]sinnolin, ve 8- hidroksi kinolin gruplarını bulunduran 2-[(8-hidroksikinolin-5 il)azo]benzo[c]sinnolin'in etkin kullanımı için elektrokimyasal davranışları incelendi. Ayrıca, maddenin yapısında bulunan 8-hidroksikinolin halkasının kompleks verme yatkınlığı nedeniyle çeşitli metal iyonlarının nicel tayinlerinde kullanılabileceği düşünüldü. Elektrokimyasal olarak yapılan çalışmalarda 2-[(8-hidroksikinolin-5 il) azo] benzo[c] sinnolin'nin dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri, kare dalga voltametri, kronoamperometri, kronokulometri ve sabit potansiyelli kulometri gibi çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanıldı. Susuz ortamda Pt elektrot, sulu ortamda asılı cıva elektrot kullanılarak elektrot reaksiyonunu karakterize etmek için aktarılan elektron sayıları, difüzyon katsayıları, standart heterojen hız sabitleri, adsorpsiyon özellikleri gibi çeşitli parametrelerle ilgili değerlendirilebilir sonuçlar elde edilmeye çalışıldı. Bu sonuçlara dayanarak, elektrot yüzeyinde gerçekleşen olası bir reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi hedeflendi.

Spektrofotometrik çalışmalar ise, % 50 dimetilsülfoksit % 50 su ortamında asetik asit sodyum asetat tamponu kullanılarak pH=5,0'de yapıldı. Orjinal absorpsiyon spektrumlarından okunan absorbans değerlerine çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri uygulanarak 2-[(8-hidroksikinolin-5-il)azo]benzo[c]sinnolin molekülü ile Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II) ve Fe(II) metal iyonlarının oluşturduğu karışım çözeltilerinden bu metal iyonlarının hiçbir ayırma işlemi yapılmaksızın nicel analizinin yapılabileceği incelendi.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimya, elektriksel ve kimyasal etkilerin birbiri arasındaki ilişkileriyle ilgilenen bir kimya dalıdır. Elektrokimyanın büyük bir kısmı, bir elektrik akımının geçmesinin neden olduğu kimyasal değişikliklerin araştırılmasıyla ve kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik enerjisinin üretilmesiyle ilgilenir. Aslında, elektrokimya, çok sayıda farklı olayların, araçların ve teknolojilerin yer aldığı bir daldır (Bard and Faulkner 2001).

Elektrokimya, çözücülerde homojen olarak ya da elektrot/çözücü ara yüzeyinde heterojen olarak meydana gelen yük ayrılması ve yük aktarımı ile ilişkili olan olaylarla ilgilenir. Elektrokimya uzun bir geçmişe sahiptir ve 200 yıl önce Volta'nın elektrik pilini (1799) keşfi ile başlar. Son yıllardaki ilerlemeler oldukça fazladır. Bugün, bilim ve teknolojinin yeni alanlarının geliştirilmesinde önemli rol oynar ve küresel enerji ve çevre sorunlarının çözümüne gerekli katkılar yapar (Izutsu 2002).

Bilim adamları, çok çeşitli amaçlarla kimyasal sistemlerle ilgili elektrokimyasal ölçümler yaparlar. Bunlar, bir reaksiyona ait termodinamik veri elde etmek, radikal iyon gibi kararsız bir ara ürün oluşturmak ve onun bozulma hızını veya spektroskopik özelliklerini incelemek, bir çözültideki eser miktardaki metal iyonları veya organik türlerin analizini yapmak gibi amaçlardır. Ancak, bu çalışmalarda kullanılan elektrokimyasal yöntemler, kimyasal sistemlerin incelenmesinde spektroskopik yöntemlerin sıklıkla uygulandığı şekilde kullanılmaktadır. Yeni bir güç kaynağının tasarlanması veya bazı ürünlerin elektrosentezi gibi öyle araştırmalar vardır ki, bunlarda ilk hedef, sistemin elektrokimyasal özelliklerinin araştırılmasıdır (Bard and Faulkner 2001).

Elektroanalitik yöntemler, akım, potansiyel veya yük gibi elektrokimyasal büyüklükleri ölçerek ve onların kimyasal parametrelerle aralarındaki ilişkilerini araştırarak elektrik ve kimyanın birbiriyle etkileşimini inceler. Elektriksel ölçümlerin bu tip analitik amaçlı

kullanımı, çevresel görüntüleme, endüstriyel kalite kontrol ve biyomedikal analiz olmak üzere çok yaygın uygulama alanı bulmaktadır. Kimyasal ölçümlerin çoğu homojen çözeltilerinde yapılırken, elektrokimyasal çalışmalar elektrot-çözelti arayüzeyinde gerçekleştirilmektedir (Wang 2000).

Bu nedenle, elektrot reaksiyonlarının temel prensiplerinin ve elektrot-çözelti arayüzeyindeki elektriksel özelliklerin anlaşılması için pek çok elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir.

### **2.1.1 Susuz ortamda uygulanan elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması**

Elektrokimyasal teknikler farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Bunlardan bir sınıflandırma örneği Çizelge 2.1’de verilmiştir (Izutsu 2002).

Çizelge 2.1 Elektrokimyasal tekniklerin sınıflandırılması

---

<b>I. Elektrot reaksiyonlarını temel alan yöntemler</b>
A; İncelenen elektroaktif türlerin tamamen elektrolizlendiği yöntemler
B; Elektroaktif türlerin kısmen elektrolizlendiği yöntemler: Polarografi ve voltametri (doğru akım(dc), alternatif akım(ac), kare dalga(SW), puls yöntemler için); amperometri; kronopotansiyometri; birbirine karışmayan iki elektrolit çözeltilisinin (ITIES) ara yüzeyindeki polarografi ve voltametri
C; İncelenen elektroaktif türlerin elektroliz olmadığı yöntemler

---

<b>II Elektrot reaksiyonlarını temel almayan yöntemler</b>
Kondüktometri, yüksek frekans yöntemi

---

Susuz çözeltilerde polarografi ve voltametri 1950’li yılların sonunda popüler oldu. Bugün, her ikisi de kimyanın pek çok alanında önemli rol oynamaktadır. Suda çözünmeyen veya kararsız olan pek çok madde, susuz çözücülerde çözünebilmekte veya kararlı halde kalabilmektedir. Ölçümlerin yapıldığı potansiyel pencereleri ve sıcaklıklar sudakinden daha geniştir. Ayrıca, susuz çözeltilerdeki polarografi ve voltametri, iyon



solvasyonu, anorganik ve organik türlerin elektronik özellikleri, elektrotlarda kararsız reaksiyon ürünlerinin veya ara ürünlerin reaktiflikleri gibi çeşitli temel problemlerin araştırılmasında oldukça kullanışlıdır. Her iki yöntem de, akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi yönünden aynıdır. IUPAC önerilerine göre, polarografi terimi çalışma elektrot yüzeyi periyodik olarak ya da sürekli yenilenen, damlayan ya da akan cıva elektrot olduğu zaman kullanılır. İndikatör elektrot, diğer bazı elektrotlar olduğu zaman, voltametri terimi kullanılmaktadır (Izutsu 2002).

Voltametrde, çalışma elektrodunun potansiyeli zamanla değiştirilirken akım ölçülür. Elektroda, zamanın bir fonksiyonu olarak farklı potansiyellerin uygulanmasıyla oluşan farklı şekillerdeki potansiyel-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir. Aşağıda, voltametrde yaygın olarak kullanılan uyarma sinyallerinden ve kimyasal sistemlerin incelenmesinde uygulanan çeşitli elektrokimyasal yöntemlerden bu tez çalışmasında kullanılanlar kısaca anlatılmaktadır.

### **2.1.1.1 Dönüşümlü voltametri (CV)**

Bu yöntemde, sabit bir çalışma elektroduna doğrusal olarak değişen bir potansiyel uygulanarak oluşan akım, x-y kaydedicisi ile kaydedilir. Çalışma elektrodunun potansiyeli  $E_1$  başlangıç potansiyeli ile  $E_2$  potansiyeli arasında değiştirilir.  $E_2$  değerine ulaşıldığı anda tarama yönü ters çevrilerek aynı tarama hızıyla başlangıç değerine ( $E_1$ ) kadar gidilir. Bu işlem istenirse ard arda tekrar edilerek çoklu voltamogramlar elde edilir. Bu yöntemde yanıtın pik şeklinde gözlenmesi sabit elektrot kullanılmasının bir sonucudur. Sabit çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, elektroaktif maddenin bir indirgenme ya da yükseltgenme potansiyeline ulaşınca, elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasından maddenin hızlı tüketilmesi akımda hızlı ve ani bir artışa neden olur. Bu işlem, aynı zamanda, difüzyon tabakası ile çözelti arasında kalan bölgede bir derişim farkı oluşturur ve bunun sonucunda çözülden elektrot yüzeyine doğru kütle aktarımı başlar. Ancak, kütle aktarım hızı elektron aktarım hızıyla yarışmadığından tepe noktasından sonra akımda üstel bir düşüş gözlenir. Dönüşümlü voltametrde pik akımı ( $i_p$ ) Randles Sevcik bağıntısı ile verilir (Fry 1972).

$$i_p = 2,6910^5 n^{3/2} AD^{1/2} cv^{1/2} \quad 2.1$$

Bu eşitlikte,  $n$ , aktarılan elektron sayısı;  $A$ , elektrodun alanı ( $\text{cm}^2$ );  $c$ , derişim ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );  $D$ , difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ve  $v$ , tarama hızıdır ( $\text{V}/\text{s}$ ). Bu eşitlik, tersinir bir elektrokimyasal süreç ve doğrusal difüzyon koşulları için verilmiştir. Bu koşullarda,  $i_p$  potansiyel tarama hızının bir fonksiyonu olup  $i_p / v^{1/2}$  oranı sabit bir değerdir. Sabit tarama hızında pik akımı derişimle doğru orantılıdır.

Dönüşümlü voltametrinde, katodik yöndeki tarama sırasında oluşan ürünün kararlılığına bağlı olarak, ters yöndeki taramada bu ürüne ait olan yükseltgenme piki de gözlenebilir.

Bu yöntemle elde edilen voltamogramlar, elektron ve kütle aktarım hızına ve elektrot yüzeyinde ya da çözelti içinde oluşan ardışık kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak değişik biçimler alır.

Elektrokimyasal bir reaksiyonda elektron transferiyle oluşan türler her zaman son ürün olmaz. Türler, çözelti içinde kimyasal olarak kararsız ürünler oluşturabilir. Bu kararsız ara ürünler, bir takım ardışık kimyasal basamaklardan sonra elektron transferiyle son ürüne dönüşebilirler. Son ürüne dönüşme, elektron aktarım basamağını izleyen kimyasal bir reaksiyon basamağı ile de gerçekleşebilir. Aşağıda elektron aktarım basamağını izleyen bir kimyasal basamağın olduğu basit bir sistem örnek olarak verilmiştir.



Eşitlik 2.2'de elektrokimyasal olarak indirgenen  $R$  türlerinin bir kısmı, Eşitlik 2.3'de kimyasal bir reaksiyonla harcanmaktadır. Potansiyel tarama hızı,  $k_i$ 'ya göre çok büyükse,  $R$ 'nin çok küçük bir kesri kimyasal reaksiyonla harcanacağından tersinir bir voltamogram elde edilir. Potansiyel tarama hızı  $k_i$ 'den çok küçükse, potansiyel tarama

hızı  $R$  'nin yükseltgenme potansiyeline ulaşmadan,  $R$  'nin büyük bir kısmı kimyasal reaksiyonla tüketileceğinden, tam tersinmez elektrokimyasal sürece benzer bir voltamogram elde edilir.  $k_i$ 'nin çok geniş aralıkta değerler alabileceği düşünülerek potansiyel tarama hızının da geniş aralıkta tutulması gereklidir. Potansiyel tarama hızının  $k_i$  ile yarışamayacak kadar küçük ya da büyük olması durumunda ise meydana gelen kimyasal reaksiyonu gözlemek imkansızdır.

Eşitlik 2.1'e göre elektron aktarımının tersinir olduğu durumlarda,

$$I_p = \frac{i_p}{v^{1/2} AC} \quad 2.4$$

eşitliği geçerlidir. Bu eşitlik belirli sıcaklık ve belirli elektron aktarım sayısı için sabittir. Eşitlik 2.4 "akım fonksiyonu" olarak tanımlanmaktadır. Voltametik yarı pik potansiyeli ile pik potansiyeli arasında aşağıda gösterilen bağıntı vardır (Nicholson and Shain 1964).

$$E_p = E_{1/2} \mp 1,09 \frac{RT}{nF} V \quad 2.5$$

$T = 298K$  için

$$E_p = E_{1/2} \mp \frac{0,029}{n} V \quad 2.6$$

Eşitlik 2.5 ve Eşitlik 2.6'dan yararlanarak aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$E_p^a = E_{1/2} + \frac{0,029}{n} V \quad 2.7$$

$$E_p^k = E_{1/2} - \frac{0,029}{n} V \quad 2.8$$

Eşitlik 2.7 ve Eşitlik 2.8'e göre tersinir bir sistem için anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark Eşitlik 2.9'daki gibi verilir:

$$\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = \frac{0,058}{n} \text{ V} \quad 2.9$$

Bu eşitliğe göre,  $n$  değeri arttıkça pik daralmakta,  $n$  değeri azaldıkça pik yayvanlaşmaktadır.

Ayrıca, yarı pik potansiyeli ( $E_{p/2}$ ) ile yarı dalga potansiyeli ( $E_{1/2}$ ) arasında da aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği gibi bir ilişki kurulabilmektedir:

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm 1,109 \frac{RT}{nF} \text{ V} \quad 2.10$$

$T = 298K$  için

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0,028}{n} \text{ V} \quad 2.11$$

Elektron aktarımı tersinmez olan sistemler için aşağıdaki eşitlik geçerlidir:

$$i_p = 2,98 \times 10^5 (\alpha n_a)^{1/2} nAD^{1/2} \nu^{1/2} C \quad 2.12$$

Eşitlik 2.12'de  $n_a$ , elektrot reaksiyonunda hızı belirleyen basamakta aktarılan elektron sayısı;  $\alpha$ , yük aktarım katsayısı'dır.  $\alpha$ ; 0,3-1 arasında değerler alır.

Bir reaksiyonun tersinir olduğunun belirlenmesinde, aşağıdaki kriterlerin sağlanması elektrot reaksiyonunun tersinir olduğunu gösterir (Nicholson and Shain 1964, Bard and Faulkner 2001, Greef *et al.* 1990). Bu kriterler şunlardır:

- $E_p^k - E_p^a = 59/n$  mV veya  $E_p - E_{p/2} = 57/n$  mV'tur.
- $E_p$  tarama hızı ile değişmez.
- $i_p^a / i_p^k = 1$ 'dir ve bu oran tarama hızıyla değişmez.
- $i_p/v^{1/2}$ , tarama hızıyla değişmez.
- Dalga şekli tarama hızıyla değişmez.

Bir reaksiyonun yarı-tersinir olduğunun belirlenmesinde aşağıdaki kriterler incelenir (Nicholson and Shain 1964, Bard and Faulkner 2001, Greef *et al.* 1990). Yarı-tersinir bir sistem için:

- $i_p/v^{1/2}$  tarama hızına bağlı değildir.
- $i_p^a / i_p^k = 1$ 'dir. ( $\alpha = 0,5$  ise)
- $E_p^k$  tarama hızı ile değişir. Bu değişme, genellikle, tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma yönündedir.
- $E_p^k - E_p^a$  farkı düşük tarama hızlarında  $59/n$ 'e yaklaşır. Yüksek tarama hızlarında bu değerden daha büyüktür ve tarama hızı ile artar.
- Tarama hızı arttıkça pik genişlemesi olur.

#### 2.1.1.1.1 Adsorpsiyonun dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

Dönüşümlü voltametri aynı zamanda, elektroaktif türlerin arayüzeydeki davranışının değerlendirilmesinde de kullanılır. Reaktif ve ürünün her ikisi de, adsorpsiyon-desorpsiyon olayında yer alabilir. Bu durumda, alınan çoklu voltamogramlarda, katodik ve anodik pik akımlarının dereceli olarak artması, elektrot yüzeyinde adsorpsiyonun göstergesidir. Reaktant veya ürünün her ikisi değil de, sadece biri elektrot yüzeyine kuvvetli adsorbe olabilir. Bu durumda, reaktantın elektrot yüzeyine kuvvetli adsorpsiyonu varsa difüzyon pikinden daha negatif bir potansiyelde bir arka pik gözlenirken, ürünün elektrot yüzeyine kuvvetli adsorpsiyonu varsa difüzyon pikinden daha pozitif bir potansiyelde bir ön pik gözlenir (Wang 2000).

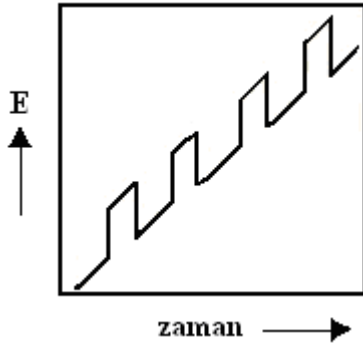
### 2.1.1.2 Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Puls voltametri teknikleri, Barker ve Jenkin tarafından (1952), voltametrik çalışmalarda gözlenebilme sınırını düşürmek amacıyla önerilmiştir. Böylece, faradayik ve faradayik olmayan akım arasındaki oran arttırılarak, gözlenebilme sınırları  $10^{-8}$  M'a kadar düşürülmüştür. Kısaca DPV olarak gösterilen diferansiyel puls voltametri, organik ve anorganik türlerin eser miktarlarının ölçülmesinde son derece kullanışlı bir tekniktir. Diferansiyel puls voltametri, doğrusal bir potansiyel artışına göre ayarlanmış sabit büyüklükte pulslar ( $dE/dt$ ), çalışma elektroduna belli bir süre uygulanır (Şekil 2.1). İki kez akım ölçülür. Birincisi, puls uygulanmadan önce yani tam pulsun başladığı anda potansiyelde bir artış olmadan, ikinci akımsa, pulsun bitmesine yakın bir bölgede ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark,  $\Delta I_{puls}$  olarak verilir. Sonunda, uygulanan potansiyelle karşı bu akım farklarının grafiğe geçirilmesiyle diferansiyel puls voltamogramı elde edilir (Monk 2001, Wang 2000). Voltamogramlardaki pik akımlarının yüksekliği, aşağıdaki eşitlikte (Eşitlik 2.13) de görüleceği gibi ilgili analitin derişimiyle doğru orantılıdır:

$$i_p = \frac{nFACD^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} \left( \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad (2.13)$$

Burada,  $\sigma = \exp[(nF/RT)(\Delta E/2)]$ 'dir ve  $\Delta E$  puls genişliğidir.

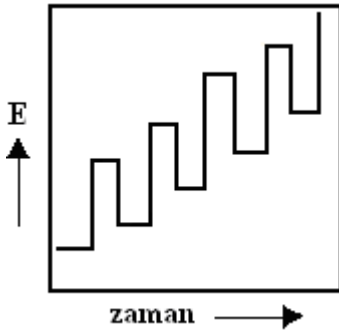
DPV, en çok kullanılan elektroanalitik yöntemlerden biridir. Normal puls voltametriyle karşılaştırıldığında iki üstünlüğü vardır. Birincisi, her bir analitin analitik pikleri birbirinden kolayca ayrılabilirdiği için tek bir voltamogramda pek çok analitin belirlenebilmesini sağlamaktadır. İkinci üstünlüğü ise, diferansiyel akımla çalışılması ve böylece voltametrik bir pikin elde edilmesiyle analitik duyarlılığın  $5,0 \times 10^{-8}$  M'dan  $1,0 \times 10^{-8}$  M'a gelişmesidir.



Şekil 2.1 Diferansiyel puls voltametri puls tipi uyarma sinyali

### 2.1.1.3 Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametrisi, diferansiyel pulsdan daha sık tercih edilen elektroanalitik yöntemdir. Kısaca SWV olarak gösterilir ve çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, büyük genişlikli bir diferansiyel teknik olmasını sağlayan simetrik kare dalgalar şeklindedir. Her bir kare dalga döngüsü boyunca, akım iki kez ölçülür. Birincisi, ileri yöndeki pulsun sonunda ( $t_1$ ) ikincisi ise geri yöndeki pulsun sonundadır ( $t_2$ ). Şekil 2.2’de bu iki akım arasındaki fark, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltamogramı elde edilir.



Şekil 2.2 Kare dalga voltametri puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli

SWV'nin en büyük üstünlüğü oldukça hızlı bir teknik olmasıdır. Etkin tarama hızı, kare dalganın frekansı ( $f$ ) ve basamak yüksekliği ( $\Delta E_s$ ) değiştirilerek belirlenir. Böylece, birkaç saniye içinde voltamogramlar kaydedilebilmektedir. Bu, ortalama 2-3 dakikayı bulan diferansiyel puls voltamogramının tamamlanması ile karşılaştırıldığında, kare

dalga voltametrisinin analiz süresini oldukça kısalttığı bir göstergesidir (Wang 2000).

SWV yönteminin ikinci büyük üstünlüğü de, kare dalga yoluyla toplam akıma kapasitif katkıların minimuma indirilmiş olmasıdır. Böylece, tarama hızı çarpıcı bir şekilde artırılabilir, 1 V/s'lik tarama hızına kolaylıkla ulaşılabilir.

SWV'de net akım ( $\Delta I$ ) hem ileri hem de geri puls akımlarından daha büyüktür. Bu nedenle, voltametrik pik genellikle oldukça kolay okunmaktadır. Bu da, yöntemin doğruluğunu arttırmakta ve diferansiyel puls voltametriden daha yüksek duyarlılığın elde edilmesini sağlamaktadır (Monk 2001). Böylece,  $1,0 \times 10^{-8}$  M'a yakın çok düşük tayin sınırlarına inilebilmektedir. Kare dalga ve diferansiyel puls voltametri karşılaştırılırsa, kare dalga akımlarının benzer diferansiyel puls cevaplarından, tersinir ve tersinmez sistemler için sırasıyla 4 ve 3,3 kat daha yüksek olduğu söylenebilir (Borman 1982).

#### 2.1.1.4 Kronoamperometri (CA)

Kontrollü potansiyel tekniklerinden biri olan kronoamperometri, karıştırılmayan bir çözeltide, çalışma elektrodunun potansiyelini, faradayik bir reaksiyonun gerçekleşmediği bir potansiyelden elektroaktif türün elektrot yüzeyindeki derişiminin neredeyse sıfır olduğu potansiyele kadar basamaklandırmaya dayanır. Kronoamperometri deneyi sonucunda, zamanın bir fonksiyonu olarak akımın ölçüldüğü, akım-zaman grafikleri elde edilir. Bu grafikler aynı zamanda, kütle aktarımı genellikle difüzyon kontrollü olduğu için, elektrot yüzeyinin yakınlarındaki derişim gradientini yansıtır. Akımın zamanla değişimi Cottrell eşitliğiyle (Eşitlik 2.14) verilir:

$$i_d = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.14)$$



Kronoamperometri genellikle elektroaktif türlerin difüzyon katsayılarının veya çalışma elektrodunun yüzey alanının hesaplanmasında kullanılır. Aynı zamanda, elektrot reaksiyonlarının mekanizmasının belirlenmesiyle ilgili çalışmalarda da kronoamperometri verilerinden yararlanır (Wang 2000).

### 2.1.1.5 Kronokulometri (CC)

Kronokulometri de kronoamperometri gibi potansiyel basamak tekniğidir. Yükün zamana bağlılığını veren grafikler elde edilir (Wang 2000). Genel elektrot reaksiyonunda akım difüzyon kontrollü ise Cottrell eşitliğiyle ifade edilen akım-zaman ilişkisinin integrali alınır, toplam yük ile zaman arasındaki ilişki için aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 2.15) elde edilir.

$$Q(t) = \frac{2nFAD^{1/2}C t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (2.15)$$

Bu eşitlik yardımıyla çizilen  $Q-t^{1/2}$  grafiklerinin eğiminden, elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir (Bard and Faulkner 2001). Yük ölçümüne dayanan bu teknikten yararlanılarak, elektrot yüzeyine adsorplanan madde miktarı da hesaplanabilir (Wang 2000). Önce, ortamda elektroaktif madde yokken yalnız elektrolitin kronokulometrik  $Q-t^{1/2}$  eğrisi elde edilerek,  $Q$  eksenini  $t=0$  anında kestiği noktadan çift tabakanın yük miktarı ( $Q_{dl}$ ) bulunur. Daha sonra elektroaktif maddenin kronokulometrik  $Q-t^{1/2}$  eğrisi elde edilerek, yine kesim noktasından adsorplanan türle ilgili toplam yük miktarı bulunur. İki arasındaki fark alınarak Eşitlik 2.16 yardımıyla elektrot yüzeyine adsorplanan maddenin  $\text{mol/cm}^2$  olarak derişimi ( $\Gamma$ ) hesaplanır (Anson 1966, Bard and Faulkner 2001):

$$Q(t) = \frac{2nFAD^{1/2}C t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nF\Gamma \quad (2.16)$$

### **2.1.1.6 Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE)**

Çalışma elektrodunun potansiyelinin sabit tutulup çözeltildeki yükseltgenmiş Yük türünün, elektrot yüzeyinde tamamen indirgenerek İnd türüne dönüştüğü ve elektroliz süresince, Yük türünün derişiminin zamanla azalıp sıfıra yaklaştığı elektrolizdir (Izutsu 2002). Diğer yöntemlerdekinin aksine, bu yöntemde çalışılan elektrodun yüzey alanının oldukça büyüktür. Elektroaktif türün derişiminin başlangıç derişiminin %1'ine ulaştığında elektrolizin tamamlandığı kabul edilir. Bu süre ise bir saat veya daha fazla olabilir. Bulk elektroliz, yüzey alanının çözelti hacmine oranının oldukça büyük olduğu, yüksek akımlar ve uzun zaman skalasıyla karakterize edilen (Bard and Faulkner 2001) ve deney sonunda devreden geçen toplam yük miktarını vererek elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısının hesaplanmasında kullanılan bir yöntemdir.

### **2.1.2 Susuz ortam redoks reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi**

Dönüşümlü voltametrimin en önemli uygulamalarından biri kimyasal reaksiyonların redoks basamakları için nitel bilgiler elde edilmesini sağlamaktır. Bu tip reaksiyon mekanizmaları, genellikle, redoks basamağı için E ve kimyasal basamaklar için C harfleri kullanılarak gösterilir. Elektroaktif türlerin yüzey derişimlerini doğrudan etkileyen böyle kimyasal reaksiyonların varlığı, pek çok önemli organik ve anorganik bileşiklerin redoks reaksiyonları için yaygın olarak bilinmektedir. Dönüşümlü voltametriden elde edilen voltamogramın şeklinde, elektrokimyasal reaktif veya ürünün kimyasal olarak yarışması sonucu oluşan değişiklikler, bu reaksiyon basamaklarının açıklanması ve reaktif ara ürünlerle ilgili güvenilir kimyasal bilgiler elde edilmesi için son derece kullanışlı olabilmektedir. Örneğin; bir redoks sistemi için EC mekanizması, yani elektron aktarım basamağından sonra bir kimyasal basamak gerçekleşiyorsa, dönüşümlü voltamogramda ters taramada küçük bir pik gözlenir. Çünkü, İnd ürünü yüzeyden kimyasal olarak uzaklaşmaktadır. Bu yüzden  $i_p^a/i_p^k$  oranı birden daha küçük olur ve bu oranın kesin değeri kimyasal basamağın hız sabitinin tahmin edilmesinde kullanılabilir. Kimyasal reaksiyon İnd'in tamamını Z'ye dönüştürecek kadar hızlı ise voltamogramda ters taramada hiç pik gözlenmez (Wang 2000).



Çizelge 2.2’de çeşitli kimyasal reaksiyonlarla birlikte yürüyen yaygın elektrot reaksiyon mekanizmaları gösterilmektedir (Wang 2000).

Çizelge 2.2 Kimyasal reaksiyonlarla birlikte gerçekleşen elektrokimyasal mekanizmalar

1.	Kimyasal bir reaksiyonun olmadığı tersinir elektron transferi: $\text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd}$
2.	Tersinir bir elektron aktarımının ardından tersinir bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği; $E_rC_r$ mekanizması: $\text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd} \quad \text{İnd} \leftrightarrow Z$
3.	Tersinir bir elektron aktarımının ardından tersinmez bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği; $E_rC_i$ mekanizması: $\text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd} \quad \text{İnd} \rightarrow Z$
4.	Tersinir bir kimyasal reaksiyonun ardından tersinir bir elektron aktarımı; $C_rE_r$ mekanizması: $Z \leftrightarrow \text{Yük} \quad \text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd}$
5.	Tersinir bir kimyasal reaksiyonun ardından tersinmez bir elektron aktarımı; $C_rE_i$ mekanizması: $Z \leftrightarrow \text{Yük} \quad \text{Yük} + ne^- \rightarrow \text{İnd}$
6.	Tersinir bir elektron aktarımının ardından başlangıç maddesinin tersinmez olarak yeniden oluştuğu katalitik mekanizma: $\text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd} \quad \text{İnd} + Z \rightarrow \text{Yük}$
7.	Tersinmez bir elektron aktarımının ardından başlangıç maddesinin tersinmez olarak yeniden oluştuğu katalitik mekanizma: $\text{Yük} + ne^- \rightarrow \text{İnd} \quad \text{İnd} + Z \rightarrow \text{Yük}$
8.	Araya bir kimyasal reaksiyonun girdiği çoklu elektron aktarımı; $ECE$ mekanizması: $\text{Yük} + n_1e^- \leftrightarrow \text{İnd} \quad \text{İnd} \leftrightarrow Y$ $Y + n_2e^- \leftrightarrow Z$

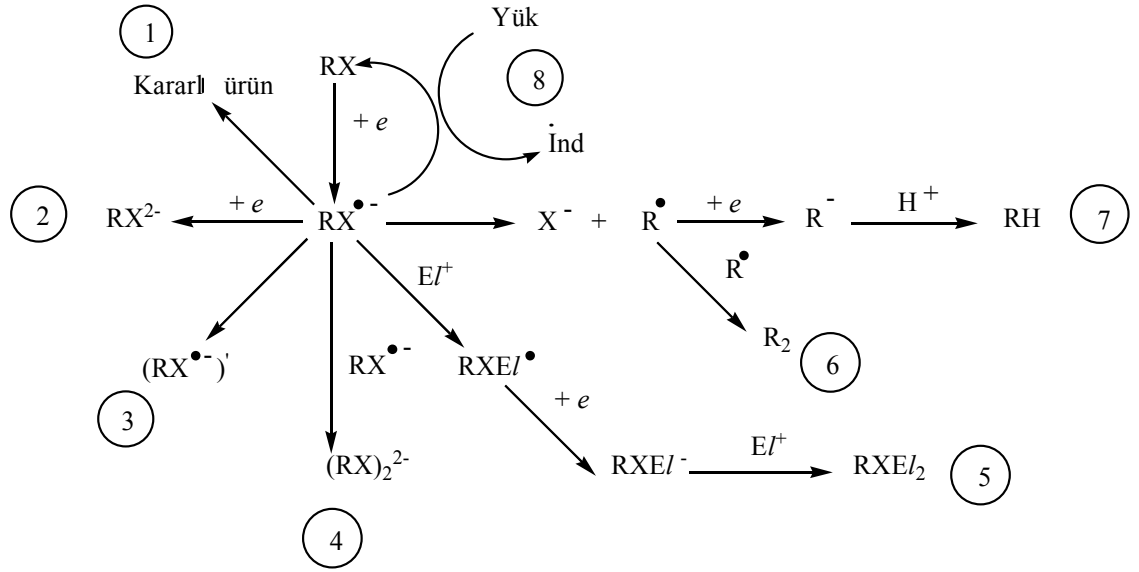
Ayrıca, Şekil 2.3’de pek çok çözüner organik ve anorganik türler için olası elektrokimyasal reaksiyonların şematik gösterimi de verilmiştir. RX olarak gösterilen kararlı bir reaktifin  $1e^-$ ’lu bir indirgenmeden sonra oluşacak olası reaksiyonları maddeler halinde aşağıda verilmektedir. Buna göre:

- RX organik bir tür ise, R alkil, aril gibi hidrokarbon zinciri; X ise H, OH, Cl, Br,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , CN,  $\text{CO}_2^-$  gibi süstitüentlerden biri olabilir.  $1e^-$ ’lu bir indirgenme

reaksiyonundan sonra indirgenme ürünü kararlı olabilir ve bir radikal anyon ( $RX^{\bullet-}$ ) oluşabilir (1 numaralı yol).

- Oluşan bu radikal anyon  $1e^-$  daha alarak bir dianyona ( $RX^{2-}$ ) dönüşebilir (2 numaralı yol).
- Genellikle, bağ yapmayan n orbitallerine elektronun ilave edilmesi veya bağ yapan bir orbitalden bir elektronun çıkması, bir kimyasal bağı zayıflatır. Bu, molekülde yeni bir düzenlenmeye neden olur. Bu nedenle, 1 numaralı yolda oluşan radikal anyon molekülünde yeni bir düzenlenme ( $RX^{\bullet-}$ ) meydana gelebilir (3 numaralı yol).
- 1 numaralı yolda oluşan radikal anyon, olefinik reaktif ile reaksiyona girerek dimerleşme (daha ileri giderek olası oligomerleşme ve polimerleşme reaksiyonları) gerçekleşip ( $RX$ ) $_2^{2-}$  oluşturabilir (4 numaralı yol).
- Radikal anyonların, ara ürünlerin çözelti bileşenleri ile reaksiyonları mümkündür.  $RX^{\bullet-}$  radikal anyonu,  $EI^+$  ( $H^+$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$  gibi bir Lewis asidi) elektrofili ile reaksiyona girebilir. Oluşan  $RXEI^{\bullet}$  radikali  $1e^-$  alarak  $RXEI^-$  anyonuna dönüşüp, bu anyonun tekrar  $EI^+$  ile reaksiyonundan  $RXEI_2$  molekülü oluşabilir (5 numaralı yol).
- $RX^{\bullet-}$  radikal anyonunda, X iyi bir ayrılan grup ise,  $X^-$  ve  $R^{\bullet}$  oluşabilir. Daha sonra,  $R^{\bullet}$  ya ortamdaki diğer bir  $R^{\bullet}$  ile reaksiyona girerek dimer ( $R_2$ ) oluşturabilir (6 numaralı yol) ya da  $1e^-$  alarak  $R^{\bullet}$ 'yi, o da bir proton bağlayarak  $RH^{\bullet}$  oluşturabilir (7 numaralı yol).
- Çözeltide bulunan ve elektroaktif olmayan türlerle (Yük veya İnd) de bir elektron aktarım reaksiyonu gerçekleşebilir (8 numaralı yol). Genel olarak bir elektronun eklenmesi, var olan maddeden daha bazik bir türün oluşmasını sağlar ve bu yüzden protonlanma gerçekleşebilir ( $RX^{\bullet-}$  radikal anyonunun  $EI^+$ 'nın  $H^+$  olması durumunda 5 numaralı yolda verdiği reaksiyon).

Organometalik türlerle veya koordinasyon bileşikleriyle bir elektron aktarım reaksiyonunun ardından da yukarıda sayılan benzer yollar gerçekleşebilir (Bard and Faulkner 2001).

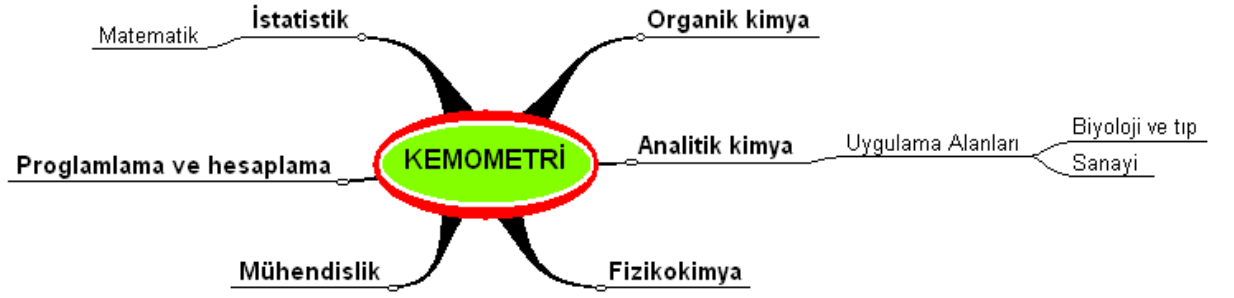


Şekil 2.3 Olası elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarının şematik gösterimi

## 2.2 Kemometrik Yöntemler

Kemometri kelimesi ilk olarak, 1970'li yıllarda istatistik ve matematiksel yöntemler ile birlikte bilgisayar ve yazılımların kullanıldığı kimyadaki uygulamalar için kullanılmaya başlanmıştır. Kemometri kavramı, 1972 yılında İsveçli Svante Wold ve Amerikalı Bruce R. Kowalski tarafından ileri sürülmüş ve 1974 yılında uluslararası kemometri derneği tarafından bu disiplinin ilk resmi açıklaması yapılmıştır (Dinç 2007).

Kemometrik yöntemlerin en büyük kullanıcısı analitik kimyacılar olmakla birlikte, laboratuvar ve analiz çalışması yapan diğer branşlarda da kullanıldığı bilinmektedir. Kemometrinin farklı disiplinler ile ilişkileri şekil 2.4'de verilmiştir (Brereton 2003).



Şekil 2.4 Kemometrinin ilişkili olduğu disiplinler

Şekil 2.4’de görüldüğü gibi kemometrik çalışmalar, analitik kimyacıların ve diğer disiplinlerin, ihtiyaçları ölçüsünde uygulamalı matematik ve istatistik bilgisine sahip olmalarını gerektirir. Burada, programlama ve hesaplama çok önemlidir. Kemometrik uygulamaların çoğu kompleks hesaplamalar içermektedir. Bu hesaplamaları elle veya basit hesap makinalarıyla gerçekleştirmek mümkün olmadığı için bilgisayar programlarına ihtiyaç vardır. Kemometrik hesaplamalarda genellikle excel, matlab ve diğer paket programlar kullanılmaktadır (Dinç 2007).

Günümüzde kemometrik yöntemlerin gelişmesiyle birden fazla etken madde içeren ürünlerin nicel analizi hiçbir kimyasal ön ayırma işlemi ve hiçbir grafik işlemi gerektirmeksizin hızlı, doğru ve kesin olarak gerçekleştirilmektedir. Kemometrik hesap yöntemlerini spektrofotometrik, elektrokimyasal ve kromatografik ölçüm cihazlarından elde edilen verilere uygulamak mümkündür. Birden fazla etken maddenin bir arada bulunduğu bileşiklerde, bu etken maddelerin aynı bölgede absorbans vermeleri sonucunda spektral girişimleri nedeniyle doğrudan nicel analizleri mümkün olmadığı için, analizleri ancak bir ayırma işleminin ardından yapılabilir. Bu durum, uzun yıllar ürün analizlerinde UV-görünür alan spektrofotometrilerin kullanımını kısıtlayıcı bir faktör olmuştur. Ancak, günümüzde karışım analizlerinde UV-görünür alan spektrofotometrisi, kemometrik yöntemlerin kullanımıyla tekrar güncellik kazanmıştır (Şener 2006).

Kemometrik miktar tayinlerinde, kompleks karışımların analizi için klasik en küçük kareler (CLS), ters en küçük kareler (ILS), temel bileşen regresyon (PCR), kısmi en küçük kareler (PLS) gibi çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri kullanılmaktadır

Analiz için hangi kalibrasyon yönteminin uygulanacağına bu tekniklerin dayandığı temel prensiplere göre karar verilir. Aşağıda bu tez çalışması kapsamında kullanılan çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinin teorik temelleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

### **2.2.1 Çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri**

Spektroskopide çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri, birden fazla bileşen içeren numunelerin çok sayıdaki dalga boyunda ölçülen cihaz cevaplarını içeren verilerle ilgilenir. Çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri kullanılarak bir numune içinde bulunan analit derişiminin tahmininde, elde edilen verilerin pek çoğu kullanılır.

Son yıllarda kemometrideki gelişmeler, kompleks kimyasal karışımların analizi için çok sayıda, çok değişkenli kalibrasyon yönteminin gelişmesine öncülük etmiştir. Son yıllarda modern bilgisayarlar bu işlemi daha kolaylıkla yapabilir hale gelmiştir. Günümüzde spektrokimyasal analizde en çok kullanılan yöntemler klasik en küçük kareler, ters en küçük kareler, kısmi en küçük kareler ve temel bileşen regresyonudur (Asan 2006).

#### **2.2.1.1 Klasik en küçük kareler yöntemi (CLS)**

Klasik en küçük kareler kalibrasyon yöntemi, spektrofotometrik veya diğer analitik cihazlardan elde edilen ölçüm verilerinden oluşan doğrusal denklem sistemlerinin, Beer–Lambert yasasına uygulanmasıdır (Dinç 2007). Burada her bir dalga boyundaki absorbans değeri bileşenin derişimi ile doğru orantılıdır. Model hatalarının, ölçülen cihaz cevaplarından kaynaklandığı düşünülür.

$$A = K \times C \quad 2.17$$

CLS yöntemini kullanarak kalibrasyon yapmak için, öncelikle bilinen derişim örnekleri için bir  $A$ , absorpsiyon matrisi ve  $C$ , derişim matrisini içeren bir çalışma seti hazırlanır. Daha sonra  $K$  matrisi çözümlenir.  $K$ 'nın her kolonu için saf bileşenlerin birinin spektrumu ele alınır.  $C$  ve  $A$ 'daki veriler gürültü içerdiğinden, genelde eşitlik 2.17 için tam doğru bir çözüm olmayacaktır. Bu yüzden Eşitlik 2.17 için en iyi en küçük kareler çözüm bulmak gerekir. Başka bir deyişle hataların karelerinin toplamı bulunması için  $K$ 'nın bulunması zorunludur. Hatalar  $C$  ve  $K$ 'nın çarpılması ile hesaplanan spektrum ile ölçülen spektrum ( $A$ ) arasındaki farktır.

$$hatalar = C \times K - A \quad 2.18$$

$K$ 'yı çözmek için önce denklemin her iki tarafı derişim matrisinin transpozu,  $C^T$ , ile çarpılır.

$$C^T \times A = C^T \times C \times K \quad 2.19$$

Daha sonra Eşitlik 2.19'un sağ tarafından  $[C \times C^T]$  niceliği denklemin her iki tarafı  $[C \times C^T]$  matrisinin tersi olan  $[C \times C^T]^{-1}$  ile çarpılarak yok edilir.

$$[C \times C^T]^{-1} \times C^T \times A = [C^T \times C]^{-1} \times [C^T \times C] \times K \quad 2.20$$

Matris ve tersinin çarpımı birim matris olduğundan  $[C \times C^T]^{-1} \times [C^T \times C]$  Eşitlik 2.20'nin sağ tarafından kaybolur. Buradan Eşitlik 2.20 elde edilir.

$$[C^T \times C]^{-1} \times C^T \times A = K \quad 2.21$$

Eşitlik 2.20'ye göre hesaplanan  $K$  değeri, ölçülen spektrumdan bilinmeyen bir örnekteki



derişimleri tahmin etmek için kullanılır. İlk olarak spektrumlar yeni bir absorbands matrisine,  $A_{bil}$  yerleştirilir. Eşitlik 2.22 bilinmeyen örnek için tahmini derişim değerlerine içeren, yeni derişim matrisini,  $C_{bil}$ , vermesi için kullanılabilir.

$$A_{bil} = C_{bil} \times K \quad 2.22$$

$C_{bil}$ 'i çözmek için denklemin her iki tarafı  $K^T$  ile çarpılır.

$$A_{bil} \times K^T = C_{bil} \times K \times K^T \quad 2.23$$

Eşitlik 2.23'ün sağ tarafından  $[K \times K^T]$  niceliği denkelmin her iki tarafını  $[K \times K^T]$  matrisinin tersi olan  $[K \times K^T]^{-1}$  matrisi ile çarpılarak yok edilir.

$$A_{bil} \times K^T \times [K \times K^T]^{-1} = C_{bil} \times [K \times K^T] \times [K \times K^T]^{-1} \quad 2.24$$

Matris ve tersinin çarpımı birim matris olduğundan  $[K \times K^T]^{-1} \times [K^T \times K]$  Eşitlik 2.24'ün sağ tarafından kaybolur. Buradan Eşitlik 2.25 elde edilir.

$$A_{bil} \times K^T \times [K \times K^T]^{-1} = C_{bil} \quad 2.25$$

Matris çarpımının birleşme özelliğinin bir avantajı olarak kalibrasyon sırasında  $K^T \times [K \times K^T]^{-1}$  büyüklüğü hesaplanabilir.

$$K^T \times [K \times K^T]^{-1} = K_{kal} \quad 2.26$$

$K_{kal}$  regresyon matrisi veya kalibrasyon matrisi olarak adlandırılır. Bu spektrumdan bir bilinmeyen derişimini tahmin etmek için kullanılan regresyon veya kalibrasyon katsayılarını içerir.  $K_{kal}$  tahmin edilen her bir bileşen için katsayıların bir satırını içerir. Her bir satır bir spektral dalga boyu için bir katsayıya sahip olmalıdır. Böylece,  $K_{kal}$  var olan dalga boyları kadar kolonlara sahip olur. Eşitlik 2.25, Eşitlik 2.26'da yerine konacak olursa, Eşitlik 2.27 elde edilir.

$$A_{bil} \times K_{bil} = C_{bil} \quad 2.27$$

Böylece bilinmeyen spektrum ile derişim matrisinin çarpımından oluşan basit bir matris ile bilinmeyende derişimler tahmin edilebilir. Aşağıda CLS yönteminin avantajları ve dezavantajları verilmiştir.

CLS yönteminin avantajları:

- Hesaplanması son derece hızlıdır.
- Az sayıdaki bileşenden meydana gelmiş karışımlar için uygun bir yöntemdir.
- Kalibrasyonda dalga boyu seçimi çok önemli değildir. Bileşenlerin sayısından daha fazla sayıda dalga boyunun seçilmesi yeterlidir. Tüm spektrumdaki dalga boylarının tamamı da seçilebilir. Mümkün olduğu kadar çok sayıda dalga boyunun yöntemde kullanılması spektrumdaki gürültü piklerinin minimuma indirilmesi için istenir.
- PLS ve PCR yöntemlerine göre daha basit bir mekaniğe sahiptir.

CLS yönteminin dezavantajları:

- Kalibrasyon karışımları için mutlaka her bir bileşenin numunenin içerisinde yer alması ve derişimlerinin bilinmesinin gerekli olmasıdır
- Birbirleriyle etkileşen bileşenleri içeren karışımlar için uygun değildir.
- Cihazdan okunan cevapların miktarı belli bileşenlere ait olması nedeniyle baseline etkisi son derece önemlidir (Dinç 2007).

### 2.2.1.2 Temel bileşen regresyon yöntemi (PCR)

Kemometrik kalibrasyon yöntemlerinden birisi olan temel bileşen regresyon yöntemi, derişim seti için ölçülen absorbans verilerinin dekompozisyonu ile birbirine dik (ortogonal) doğrular elde edilmesi esasına dayanır. Bu elde edilen doğrular kurulacak kalibrasyonun koordinat sistemidir. PCR kalibrasyonu kurulmasındaki basamaklar aşağıdaki biçimdedir. Analiz edilecek maddenin derişim ve absorbans verilerinin varyans-kovaryansı bulunur. Varyans-kovaryans saçılma matriksinin öz vektörleri ve öz değerleri hesaplanır. Seçilen öz değere karşılık gelen öz vektör kalibrasyonun doğrusal bileşenidir.

PCR algoritmasında genel doğrusal regresyon denklemi aşağıdaki biçimde yazılabilir.

$$C = a + b \times A \quad 2.28$$

Burada  $C$  analiz edilecek maddenin derişimi,  $a$  sabit sayı,  $b$  ise temel bileşenlerin ve  $C$  loading matriksinin  $q$  çarpımından elde edilir.

$$b = P \times q \quad 2.29$$

Burada  $P$  öz vektörlerin matriksidir. Öz vektörler kolon matriksi en uygun öz değere ya da öz değerlere karşılık gelmektedir. Burada  $q$  vektörü  $C$ -loading olarak adlandırılır ve  $T$  (sayı matriksi) üzerinden  $C$ 'nin regresyonu ile tayin edilir.

$$q = DT^T Y_0 \quad 2.30$$

Burada  $D$  diagonal matriks olup her bir öz değer tersine eşittir.

$t_1$  sayı matriksi aşağıdaki eşitlikten elde edilebilir.

$$t_1 = A_0 P_1 \quad 2.31$$

Ortalanmış absorbans ve derişim,  $A_0$  ve  $c_0$  ile gösterilebilir. Burada  $a$  sabiti genel doğrusal regresyon denklemleri kullanılarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$a = C_0 - A_0^T \times b \quad 2.32$$

Her bir aşamada elde edilen değerler Eşitlik 2.32'de yerine konarak numunede bilinmeyen derişim hesaplanabilir. Aşağıda PCR yönteminin avantajları ve dezavantajları verilmiştir.

PCR yönteminin avantajları:

- Dalga boyu seçimi gerektirmez, genellikle bütün spektral alan ya da bu spektral alanın geniş bir bölgesi kullanılabilir.
- Çok bileşen analiz için kullanılabilir.
- PCR data işlemleri için ve kalibrasyondaki katsayılarının hesaplanmasında ILS regresyon işleminin kullanılmasına olanak tanır.
- Analiz edilecek bileşenlerin bilinmesi şartıyla çok kompleks karışımlar için kullanılabilir.
- Bazen orijinal kalibrasyon karışımlarında bulunan fakat numunede bulunmayan bileşenli numunelerin miktar tayininde kullanılabilir.
- Kalibrasyon için ölçülen absorbanların dekompozisyon işleminden sonra uygun öz vektörlere karşılık seçilen öz değerlerin deneysel ortamdan ve ölçüm aletlerinden gelen gürültünün giderilmesine olanak tanır.

PCR yönteminin dezavantajları:

- Hesaplamalar klasik yöntemlere göre daha yavaştır.
- Yöntemin optimizasyonu temel kalibrasyon bileşenlerinin bazılarının bilinmesini gerektirir.

- Kalibrasyon için temel alınan vektörler analiz edilecek bileşenlere karşılık gelmeyebilir.
- Genellikle çok sayıda kalibrasyon numunesinin kullanılması doğru bir kalibrasyon için gereklidir.
- Kalibrasyon numunelerinin hazırlanması bileşenlerin derişimleri ile doğrusallıktan uzaklaşmaları nedeniyle zordur (Dinç 2007)

### 2.2.1.3 Kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS)

Kemometrik kalibrasyonlardan en yagın ve popüler olan yöntem PLS yöntemidir. PLS yönteminde kalibrasyonun kurulması için kullanılan PLS algoritmalarına göre, ortogonalize edilmiş PLS algoritması ve ortogonalize olmayan PLS algoritması gibi şekilleri vardır.

Ortogonalize PLS ve ortogonalize olmayan PLS algoritması arasındaki temel fark  $X$ 'den faktörlerin çıkarılmasındadır. PLS kalibrasyonunun PLS 1 ve PLS 2 şeklinde iki türü söz konusudur. PLS1 de bir bileşik model içerisinde iken; PLS 2 de bütün bileşikler modele dahil edilmektedir.

PLS kalibrasyonu, sayı vektörleri vasıtasıyla  $X$  ve  $Y$  blokları arasındaki ilişkiye dayanır. PLS algoritmasına göre sıfır etrafında merkezleştirilmiş  $X$ -değişkeninin matrisi ve sıfır etrafında merkezleştirilmiş  $Y$  değişkeninin parçalanması aşağıdaki biçimde verilir.

$$\begin{aligned}
 X &= TP^T + E \\
 Y &= UQ^T + F \\
 Y &= XB + F \\
 B &= W(P^T W)^{-1} Q^T
 \end{aligned}
 \tag{2.33}$$

Burada  $X$  , bağımlı değişken;  $Y$  , bağımsız değişken;  $T$  ,  $X$  için sayı matrisi;  $U$  ,  $Y$  için sayı matrisi,  $P$  ,  $X$  için yük matrisi;  $Q$  ,  $Y$  için yük matrisi,  $E$  ,  $X$  -kalıntı matrisi;  $F$  ,  $Y$  kalıntı matrisi;  $W$  ,  $\max (kovaryans(E , F ))$  dir.

PCR algoritmasında olduğu gibi bu katsayılar (B) doğrusal regresyon denkleminde yerine konursa analiz edilecek numunenin absorban değerleri bu eşitlikte yerine yazılarak hesaplanır . Aşağıda PLS yönteminin avantajları ve dezavantajları verilmiştir.

PLS Yönteminin Avantajları:

- PLS kalibrasyon işlemi CLS ve ILS hesap tekniklerini kapsamaktadır.
- Tek aşamalı bir dekompozisyon ve regresyon işlemi gerektirir, kalibrasyonda kullanılan öz vektörler analiz edilen bileşenler ile en geniş ortak spektral değişimin olduğu bölgede doğrudan ilişkilidir.
- Kalibrasyonlar genellikle kalibrasyon setinin bilinmeyen numunelerden beklenen değişik derişimlerini yansıması daha fazla güvenilirlik sağlayacaktır.
- Yalnızca analiz edilecek bileşenlerin bilinmesi şartıyla kompleks karışımlar için kullanılabilir,
- Bazı durumlarda orijinal kalibrasyon karışımlarında bulunan fakat numunede olmayan bileşenli numunelerin miktar tayininde kullanılabilir.
- Bu tekniklerin hepsi spektral nicel analiz için uygulanırken literatürde genellikle PLS'nin tahmin gücünün yüksek olduğu belirtilmektedir. Birçok durumda PLS metodları PCR'den daha iyi sonuçlar verir.

PLS yönteminin Dezavantajları:

- PLS hesaplamaları klasik yöntemlerden daha yavaştır.
- PLS modellerin anlaşılması ve yorumlanması zor olup son derece soyuttur,
- Genellikle çok sayıda numune için doğru bir kalibrasyon gereklidir.
- Kalibrasyon numunelerinin hazırlanması bileşenlerin derişimleri ile doğrusallıktan uzaklaşmaları nedeniyle zordur (Dinç 2007)

### 2.2.2.Çalışma setinin hazırlanması

Deneysel tasarım araştırma, geliştirme ve üretim sonucu ortaya çıkan problemlerin farklı tiplerinin sistematik olarak incelenmesi için kullanılan araçlardır. Eğer deneyler rastgele yapılırsa, elde edilen sonuçlar da rastgele olacaktır. Bu nedenle, deneyleri istenilen bilgiyi elde edecek şekilde planlamak önemlidir.

Kemometrik kalibrasyonlar için kalibrasyon setinin tasarımı ya rastgele yada analizi yapılacak numunede yer alan maddelerin derişimlerini içerecek şekilde yapılır. Simetrik kalibrasyon setinin planlamasında analiz edilecek maddelerin derişimleri kalibrasyon setinin içinde ana kümenin permütasyonları şeklinde alt kümeler oluşturmalıdır. Kemometrik çalışmalarda rastgele kalibrasyon setinin hazırlanmasından ziyade, analiz edilecek maddelerin derişimlerine simetrik bir kalibrasyon setinin hazırlanması, elde edilecek sonuçların doğruluğu ve hataların en aza indirilmesi açısından tercih edilir. Çalışmalarda derişim seti hazırlanmasında, çeşitli tasarım şekilleri verilmekle birlikte rastgele hazırlanan derişim setleride kullanılmaktadır (Dinç 2007). Aşağıda tez çalışmasında yapılan kemometrik uygulamalarda kullanılan Plackett-Burman tasarımı ile ilgili bilgi verilmiştir.

#### 2.2.2.1 Plackett-Burman tasarımı

Çoklu kalibrasyon yöntemlerinin çoğunda, uygun bir model elde etmek için çeşitli derişim seviyeleri gereklidir. 10 bileşen içeren bir karışım düşünelim. 5 seviye çalışılacaksa, seviyelerin bütün kombinasyonlarını elde etmek için  $5^{10}$  veya yaklaşık 10 milyon deneysel çalışmaya gerek vardır. Bu sebeple, uygulanacak deney sayısının azaltılması gereği vardır. Ancak seçilen deneylerin tasarımı en iyi şekilde temsil edecek noktalar olması gerekmektedir. Bu amaçla, Plackett-Burman en yaygın kullanılan tasarımıdır.

Ortogonal bir tasarım oluşturmak için gerekli deney sayısı;  $N = kl^r$  şeklinde ( $l$ , seviye sayısı;  $k$ , bir katsayı) hesaplanır. Burada,  $r$  en az 2 olarak alınmalıdır. Buna göre,  $k=1$

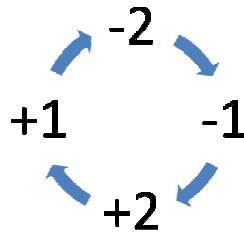
ve  $r$  için en küçük değer 2 alınacak olursa  $N = l^2$  elde edilir. 5 seviyeli bir tasarım için yapılacak deney sayısı, buna göre en az 25 olarak hesaplanır. 25 deney sayısı en fazla 24 (N-1) faktörün çalışılmasına izin verir. Örneğin, 5 seviyeli bir tasarım oluşturmak için birtakım basamaklar gereklidir.

- İlk deney daima bütün faktörlerin aynı olduğu şartlarda gerçekleştirilir. Bu seviye genellikle orta seviye olarak seçilir. Bunu sebebi, 6 dan daha fazla sayıda takibeden tam ortogonal faktör için yineleyicinin, merkez seviye (0) olmasıdır.

	1	2	3	4	.	.	.	23	24
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
.									
25									

- 2. basamakta kalan 4 seviye için dairesel üreteç oluşturulur.

$$-2 \rightarrow -1 \rightarrow +1 \rightarrow +2$$



- Daha sonra fark vektörü seçilir. Ardışık 6 tane faktörün ortogonal olduğu ve aynı zamanda altı ardışık faktör için, her bir faktörün her bir seviyesinin karşılık gelmesini garanti eden 4 tane fark vektörü vardır.

[ 0 2 3 1 ]

[ 2 0 1 3 ]

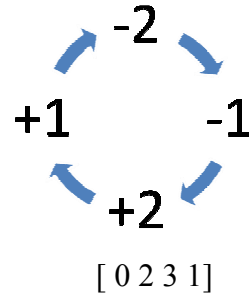


[ 1 3 2 0 ]      [ 3 1 0 2 ]

- İlk deneyde belirlenen seviye yineleyici seviye olarak adlandırılır. 2., 8., 14. ve 20. deneylerin 1. faktörleri için seviye, yineleyici seviye olarak alınır.

	1	2	3	4	5	.	.	23	24
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0								
3									
4									
5									
6									
7									
8	0								
9									
10									
11									
12									
13									
14	0								
15									
16									
17									
18									
19									
20	0								
21									
22									
23									
24									
25									

- Dairesel üreteç ve seçilen faktörden yola çıkılarak tasarımın ilk kolonu oluşturulur.



	1	2	3	4	5	.	.	23	24
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0								
3	-2								
4	-2								
5	2								
6	-1								
7	2								
8	0								
9	-1								
10	-1								
11	1								
12	2								
13	1								
14	0								
15	2								
16	2								
17	-2								
18	1								
19	-2								
20	0								
21	1								
22	1								
23	-1								
24	-2								
25	-1								

İlk kolon oluşturulduktan sonra tüm kolonların ilk kolonundaki sayıların çapraz şekilde takip etmesiyle oluşturulur (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3 Plackett-Burman 5 seviyeli tasarımı

0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1
-2	-2	2	-1	2	0	-2	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0
-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2
2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2
-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2
2	2	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1
0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2
-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0
-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1
1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1
2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1
1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2
0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1
2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0
2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2
-2	1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2
1	-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2
-2	0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1
0	1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2
1	1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0
1	-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1
-1	-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1
-2	-1	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	-1	-2	0	1	1	-1
-2	0	-2	-2	2	-1	2	0	-1	-1	1	2	1	0	2	2	-2	1	-2	0	1	1	-1	-2

### 2.2.3 Çapraz validasyon işlemi

Kemometrik kalibrasyonların validasyonu için kalibrasyonu ve tayin basamaklarında kalibrasyonun standart hatası (SEC) ve tayinin standart hatası (SEP) büyüklükleri kullanılmaktadır. Kalibrasyondaki standart hata (SEC) uygunluk fonksiyonu olarak kullanılır ve en küçük kareler modelinde bilinen derişimlere göre hesaplanır. SEC , SEP' in bir türevidir.

$$SEP = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^m (\hat{C}_i - C_i)^2}}{m} \quad 2.34$$

$$SEC = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^m (\hat{C}_i - C_i)^2}}{m - 2} \quad 2.35$$

Burada  $C_i$  ve  $\hat{C}_i$  sırasıyla bilinen ve bulunan analit derişimini ifade eder.  $m$  ise numune sayısıdır. Eğer doğrusal bir model kabul ediliyorsa, burada eğim ve kesim olmak üzere iki parametre söz konusudur, bu durumda serbestlik derecesi ( $D_f$ )  $m - 2$  'ye eşit olur.

Kalibrasyon performanslarını değerlendirmek için, kemometrik kalibrasyonların SEC ve SEP değerleri yanında, bilinen ve tahmin edilen derişim değerlerinin doğrusal regresyon analizi yapılarak, korelasyon katsayısı ( $r$ ), doğrunun eğim ( $m$ ) ve kesim ( $n$ ) değerleri kullanılır.

PCR ve PLS kalibrasyonlarının kurulmasında faktör seçimi için çapraz validasyon işlemi kullanılır. Bunun için tahmin edilen hataların karelerinin toplamı (PRESS) hesaplanır. Hesaplanan PRESS değeri, ölçümün kalibrasyon verilerine ne kadar uyduğunu ifade eder.

$$\text{PRESS} = \sum_{i=1}^m (\hat{C}_i - C_i)^2 \quad 2.36$$

Burada  $C_i$ ,  $i$ . numunenin referans derişimi;  $\hat{C}_i$  ise  $i$  numunenin  $m$  kalibrasyon standardı için tahmin edilen derişimdir (Dinç 2007).

## 2.3 Kaynak Araştırması

### 2.3.1. Elektrokimyasal çalışmalar

Benzo[*c*] sinnolin ilk kez 1891 yılında Täuber tarafından 2,2'-dinitrobifenilin sodyum amalgamı ile indirgenmesiyle elde edilmiş ve difenilazon olarak adlandırılmıştır. 1896 yılında Täuber tarafından fenazon olarak adlandırılan benzo[*c*]sinnolin, 2,2'-dihidrazinobifenilin sulu HCl'li ortamda 150 °C'ye ve bu maddenin biasetil türevinin 240 °C'ye ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Benzo [*c*]sinnolin için 1950 yılından sonra bu ad kullanılmaya başlanmıştır. Benzo[*c*]sinnolin bugün IUPAC sistemine göre diazafenantren olarak adlandırılmaktadır. Aşağıda benzo[*c*]sinnolin ve azobenzen türevlerinin elektrokimyasal özelliklerinin belirlendiği çalışmalardan bazıları özetlenmiştir.

1952 yılında Ross ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada % 80 etanol ortamında 0,1 M tetrabutylamonyum hidroksit destek elektroliti kullanarak 2,2'-dinitrobifenilin polarografik olarak indirgenme ürünlerini ve indirgenme mekanizmalarını incelemişlerdir. Çalışmalar pH=1,9; pH=5,2 ve pH=13,0'de yapılmıştır. 2,2'-dinitrobifenilin önce  $4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  mekanizmasıyla 2,2'-dinitrobifenile,  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  mekanizmasıyla benzo[*c*]sinnolinoksite,  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  mekanizmasıyla benzo[*c*]sinnoline,  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  mekanizmasıyla dihidrobenzo[*c*]sinnoline indirgenmelerin gerçekleştiğini gösterilmiştir. Benzo[*c*]sinnolinin pH=1,9; pH=5,2 ve pH=13,0'de sırasıyla  $E_{1/2} = -0,41$  V,  $E_{1/2} = 0,67$  V ve  $E_{1/2} = -1,08$  V yarıdalga potansiyel değerlerinde 2 elektron alarak dihidrobenzo[*c*]sinnoline indirgenmediğini ifade etmişlerdir. Her üç pH değerinde de iki elektronlu tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. Çalışmada ilkoviç eşitliğinden

yararlanarak difüzyon katsayısı hesaplanmış ve 25 °C'de  $4,26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

1960 yılında Given ve Peover aromatik hidrokarbonların ve karbonil bileşiklerinin dimetilformamidde (DMF) proton donörlerin varlığında destek elektrolit olarak 0,1 M tetraetilamonyum iyodür kullanarak, cıva havuzunda polarografik davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmalarında, DMF ortamında proton donörlerin polarografik davranışa etkisinin, indirgenen maddenin türüne ve aynı zamanda proton donörün yapısına bağlı olduğunu, aromatik sistemlerin polarografik indirgenmelerini kolaylaştırmak için ortamda yeteri kadar  $\text{H}^+$  bulunması gerektiğini ve bunun için hem DMF ortamında hem de diğer aprotik çözücü ortamlarında fenolün oldukça kuvvetli bir proton donör olduğunu zayıf asitlerin ise protonlarını disosiyasyonla nötral molekülde aktardıklarını göstermişlerdir.

1965 yılında Geske ve Padmanabham'ın dimetilformamid çözücü ortamında destek elektrolit olarak 0,1 M tetraetilamonyum perkloratın kullanıldığı çalışmada benzo[c]sinnoline ait iki elektronlu bir indirgenme piki gözlemişlerdir. Bu dalganın  $E_{1/2}$  değerini -1,48 V olarak belirtmişlerdir.

1968 yılında Sadler ve Bard tarafından yapılan çalışmada aromatik azo bileşiklerini dimetilformamid (DMF) ortamında voltametrik olarak çalışmışlar ve bu maddenin indirgenme ürünlerini kulometrik olarak ve ESR ile analiz etmişlerdir. Çalışmalarında destek elektrolit olarak 0,1 M tetra-n-butilamonyum perklorat (TBAP) ve damalayan cıva ve düzlemsel platin disk elektrodu olmak üzere iki tür çalışma elektrodu kullanmışlardır. Çalışmalarında inceledikleri bir azo bileşiğinin indirgenmesine ait birer elektronlu iki ayrı indirgenme piki gözlemişlerdir. İlk gözledikleri indirgenme pikine eşlik eden bir anodik pikin varlığını belirtmişler ve bu anodik pikin katodik pike göre 100 mV daha pozitifte ortaya çıktığını belirtmişlerdir. Çalışmada ortama proton ilavesi ile proton derişimine bağlı olarak birer elektronlu iki pikin iki elektronlu tek bir pike dönüştüğünü gözlemişlerdir. Sonuç olarak, ilk indirgenme pikine karşılık gelen potansiyelde azo bileşiğinin hızlı ve tersinir bir indirgenme ile kararlı anyon radikale

dönüştüğünü, ikinci indirgenme dalgasının ise hızlı bir protonasyon reaksiyonundan sonra gerçekleştiğinin ve bunun da mono anyona gidiş olduğunu açıklamışlardır.

1978 yılında Laviron ve Mugnier tarafından yapılan çalışmada dimetilformamid çözeltisi içindeki cis-azobenzenin polarografik, kontrollü potansiyel kulometri ve dönüşümlü voltametri teknikleriyle elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Cis-azobenzen radikal anyonu birinci elektronun elde edildiği aşamada hızlı bir şekilde trans-anyon formuna dönüştüğü ifade edilmiştir. Oluşan bu anyonun, ömrünün oda sıcaklığında 0,1 ms olduğu ve etilenik benzeri olan etilenik radikal anyonu ile karşılaştırıldığı belirtilmiştir.

1979 yılında Laviron, benzo[*c*]sinnolinin pH=8,70'de Britton Robinson tamponunda, 0,1 M NaCl destek elektroliti kullanarak sulu ortamda CV çalışmaları yapmıştır. CV'de simetrik dalga gözlediği için adsorpsiyondan şüphelenmiş ve adsorpsiyon parametreleri geliştirmiştir. Benzo[*c*]sinnolinin, phenazin ve azobenzenlerin kuvvetli bir şekilde adsorbe olduklarını belirtmiş, ve adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu belirterek adsorpsiyon parametreleri geliştirmiştir. Çalışmasını  $3 \times 10^{-6}$  M derişimde gerçekleştirmiş ve  $\alpha$  değerini 0,5,  $k_s$  değerini 38,9 s<sup>-1</sup> olarak hesaplamıştır.

1980 yılında Degrand ve arkadaşları bazı halkalı bileşiklerin bir basamaklı sentezini DMF ortamında cıva havuzunda ve indirgenebilen dielektrofiller varlığında elektrokimyasal olarak gerçekleştirmişlerdir. Doymamış bileşikler olarak aktifolefinler, aromatik schiff bazları, azo, nitroso ve nitro bileşiklerini elektrofil olarak da tri veya tetrametilen bromür, suksinilklorür ve 4-bromobutilklorürü kullanmışlardır. Sikloheksan, piperidin, pirolidin, heksahidropiridazin, terahidropridazinon, tetrahidropiridazinedione, tetrahidroksazin, isoksazolidin ve spirolaktan türevlerinin elektrokimyasal olarak sentezini gerçekleştirmişlerdir. Benzo[*c*]sinnolini DMF ortamında elektrokimyasal olarak indirgeyerek, elektrofil olarak 1,4 dibromobütanın bulunduğu ortamda ve 1,5 V'luk bir potansiyel uygulayarak % 78 verimle aşağıda verilen bileşiği izole etmişlerdir. Bunu da molekül içi alkilasyonun, moleküller arası alkilasyondan daha hızlı olmasına bağlamışlardır.

1980 yılında Herlem ve Amerongen tarafından yapılan çalışmada  $-40^{\circ}\text{C}$ 'de on tane bileşiğin sıvı amonyak çözeltilisinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak platin disk elektrodundaki elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Elektrokimyasal davranışı incelenen maddelerden azobenzen, piridazin, sinnolin, benzo[c]sinnolin ve 4,4'-azobi-(piridin-N oksit) moleküllerinin ilk elektron aktarımının tersinir olduğu ve kararlı radikal anyon oluşturduğu, ikinci elektron aktarımında ise dianyon olduğu ileri sürülmüştür. Elektrokimyasal davranışı incelenen diğer bileşikler (azoksibenzen, 3-amino-1,2,4-triazin, piridin N-oksit, 8-azadenin ve 1H-tetrazol) için elektrokimyasal indirgenme mekanizmalarının daha karışık olduğu ifade edilmiştir.

Laviron ve Roullier tarafından 1980 yılında yapılan çalışmada, benzo[c]sinnolinin BR tamponunda  $\text{pH}=12,8$ 'de  $0,1\text{ M KNO}_3$  destek elektroliti kullanarak ve  $C=3,3\times 10^{-5}\text{ M}$  derişiminde LSV tekniği ile indirgenme mekanizmasını açıklamışlardır. Çalışmalarında benzo[c]sinnolin, dihidrobenzo[c]sinnolin sisteminin kuvvetli bir şekilde elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu belirterek  $\text{pH} = 12,8$ 'de  $k_s$  değerini  $630\text{ s}^{-1}$  olarak hesaplamışlardır.

Millefiori'nin 1980 yılında yapmış olduğu çalışmada su, fenol, benzoik asit ve perklorik asit gibi çeşitli proton vericilerin varlığında asetonytril ortamında benzo[c]sinnolinin indirgenme mekanizmasını incelemiştir. Çalışmada, çalışma elektrodu olarak cıva elektrot, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot, destek elektrolit olarak tetraetilamonyum perklorat kullanılmıştır. Bu çalışmada benzo[c]sinnolinin aprotik ortamda iki tane birer elektronlu iki tanede iki elektronlu indirgenme pikine ait son indirgenme ürününün 2,2' diaminobifenil olduğu, gözlenen üç indirgenme pikine ait yarı dalga potansiyellerini sırasıyla  $E_{1/2}\approx -1,554\text{ V}$ ,  $E_{1/2}\approx -1,863\text{ V}$  ve  $E_{1/2}\approx -2,40$  olarak belirtmişlerdir. Çeşitli proton vericilerin ortama eklenmesiyle bu dalgalarda ya kaymalar ya da protonlanan yeni türlerin indirgenmesinden oluşan yeni indirgenme pikleri gözlenmiştir. Asetonytril ortamına su eklenmesi ile birinci indirgenme pikinin akımının ikinci indirgenme pikine göre arttığı ve daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlenmiş ve % 99 AN (Asetonytril) ortamında bu iki indirgenme pikinin iki elektronlu tek bir pik olarak ortaya çıktığı belirtilmiştir. Ortama fenol eklendiğinde ön dalga adını verdikleri ve birinci dalgadan daha pozitif potansiyelde ( $-0,25\text{ V}$ ) yeni bir dalga gözlemişlerdir. Bu



ön dalganın fenol ile benzo[c]sinnolin arasında oluşan kompleksin, hidrojen bağı oluşumundan kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. Ortama benzoik asit ilavesinden sonra iki tane ön dalga gözlenmiştir. Gözlenen ilave ön pik benzoik asidin fenolden daha kuvvetli proton verici olduğundan büyük olasılıkla protonlanmış benzo[c]sinnoline ait olabileceği şeklinde açıklanmıştır. Perklorik asit ilavesi ile ilk dalgadan daha pozitif potansiyel değerinde (-1,00 V) bir indirgenme pik gözlenmiştir. Bu pikin protonlanmış benzo[c]sinnoline ait olduğu ifade edilmiştir. Birinci dalganın mono anyon oluşumu için tersinir bir dalga olduğunu ikinci dalganın ise dianyona gidiş olduğunu vurgulamışlardır. Proton vericilerin derişimine bağılı olarak iki tane bir elektronlu indirgenme pikinin asit derişim ve kuvveti arttıkça iki elektronlu tek bir pike dönüştüğünü belirtmişlerdir.

1983 yılında Armand ve arkadaşları, asetonitril ortamında ve cıva havuzunda, metilkloroformat varlığında çeşitli doymamış bileşiklerin indirgenmesiyle, mono ve dikarboksilli türevleri elde etmişlerdir. Doymamış bileşikler olarak olefinler, ketonlar, aromatik schiff bazları ve nitro bileşiklerini kullanmışlar ve indirgenen türe ve indirgenme ürününe bağılı olarak mekanizmalar önermişler ve kinetik parametreleri hesaplamışlardır.

1988 yılında Mugnier ve Laviron yaptıkları voltametrik çalışmada, çalışma elektrodu olarak platin disk elektrot, destek elektrolit olarak tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat tuzu, potansiyel kontrollü bulk elektroliz çalışmalarında platin levha kullanmışlardır. Çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullandıkları deneylerde benzo[c]sinnoline (ARNNAR) ait birer elektronlu iki dalga gözlemişlerdir. Birinci indirgenme pikinin yarı dalga potansiyelini  $E_{1/2}=-1,55$  V, ikinci indirgenme pikinin yarı dalga potansiyelini  $E_{1/2}=-2,16$  V'da gözlemişlerdir. Birinci katodik pikin indirgenme potansiyelinde yaptıkları elektroliz deneylerinde, ARNNAR<sup>-</sup> anyon radikal olduğunu gözlemlemişler ve bunu da ESR ile karakterize etmişlerdir. İlk indirgenme piki sonucunda oluşan anyon radikalın ortamda bulunan safsızlık derecesindeki su ve destek elektrolitten alınan bir protonla bir radikale ve bu radikalın disproporsiyonlanma ile benzo[c]sinnolin ve dihidrobenzo[c]sinnoline dönüştüğünü açıklamaktadırlar. Benzo[c]sinnolinin iki elektronlu indirgenmesiyle oluşan ARNNAR<sup>2-</sup> dianyonunun güçlü bir baz

oluşturduğunu ve safsızlık derecesindeki suyla veya destek elektrolitle protonasyon reaksiyonu meydana getirdiğini belirtmişlerdir.

1988 yılında Gupta ve Raina benzo[c]sinnolinin cis-azobenzenlere yapısal olarak çok benzediğini ama elektrokimyasal olarak çok farklı indirgenme mekanizmalarına sahip olduklarını belirtmektedirler. Araştırmacılar benzo[c]sinnolinin geniş bir pH aralığında indirgenmesinin çalışılmayacağını ve Stafford tamponunda  $E_{1/2}$ -pH arasında iyi bir korelasyon olmadığını belirtmişlerdir. Gupta ve Raina benzo[c]sinnolinin damlayan cıva elektrotta, Stafford tamponunda (1:5 EtOH+Tampon) ve  $(Me)_4NCl_4$  destek elektroliti kullanarak % 20 etanol ortamında,  $C=1 \times 10^{-2}$  M derişimde polarografik indirgenme mekanizmasını açıklamaya çalışmışlar ve Cd(II) ve Zn(II) komplekslerini hazırlayarak komplekslerin oluşum sabitleri ve termodinamik verilerini tayin etmişlerdir. Gupta ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Stafford tamponunda iki tane indirgenme piki gözlemişlerdir. Bu indirgenme piklerinden birincisinin iki elektronlu ve tersinir, ikincisinin ise iki elektronlu ve tersinmez pikler olduklarını belirtmişlerdir. Dönüşümlü voltametri (CV) ve potansiyel kontrollü elektroliz (BE) tekniklerini kullanarak elektron sayılarını hesaplamışlar ve bir mekanizma önermişlerdir. Sabit potansiyelli elektrolizde -0,50 V potansiyel uygulayarak yaptıkları elektroliz sonunda 2 elektron, -1,50 V potansiyel uygulayarak yaptıkları elektroliz sonunda da 4 elektron gözlemişlerdir. Ürünleri (TLC) kromatografik olarak tayin etmişler ve  $R_f$  değerlerini bularak bunların dihidro ve tetrahidro ürünleri olabileceklerini belirtmişlerdir. Kromatografik analizleri amonyak ile doyurulmuş n-butanol içeren çözücü sisteminde gerçekleştirmişler ve  $R_f$  değerlerini sırasıyla 0,37 ve 0,33 olarak bulmuşlardır. Benzo[c]sinnolinin hafif asidik ortamlarda  $2H^+ + 2e^-$  mekanizmasına göre dihidro türevine indirgendiğini, dihidro türevinin de muhtemelen hızlı bir protonlanmayı takiben bir elektronla anyon radikale dönüştüğünü belirtmişlerdir. Oluşan kararsız anyonun ise yine protonlanma ve bir elektron aktarımıyla kinoid yapıya dönüştüğünü vurgulamışlardır. Yine bu çalışmada, birinci pikin çok yakınında ekstra bir pik olarak adlandırdıkları ve daha düşük tarama hızlarında gözledikleri bir pikin varlığından bahsetmişler ancak bu pik hakkında ayrıntılı bir bilgi vermemişlerdir.

1992 yılında Garrido ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, benzo[*c*]sinnolin ve dihidrobenzo[*c*]sinnolininin cıva elektrot yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olduğunu dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda göstermişlerdir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine göre, meydana geldiğini belirtmişlerdir. % 5'lik etanol su ortamında pH≈11,0'da -0,8 V civarında anodik ve katodik pikler gözlemişler ve indirgenmenin iki elektronlu tersinir bir indirgenme olduğunu belirtmişlerdir. Aynı çalışmada derişimin  $1 \times 10^{-5}$  M olduğu durumlarda dihidrobenzo[*c*]sinnolinin elektrot yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olduğu ve iki tabakalı bir adsorpsiyon yaptığı vurgulanmıştır.

2000 yılında Durmuş ve arkadaşları tarafından benzo[*c*]sinnolin N-oksidlerin 1:5 oranında alkol BR tamponu ortamında asılı cıva elektrottaki elektrokimyasal davranışı incelenmiş, asidik ortamda iki elektronlu ve dört elektronlu iki ayrı indirgenme piki gözlenirken, bazik ortamda tek bir dalga gözlenmiştir. Dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, kronokulometri, sabit potansiyelli kulometri gibi farklı voltametrik teknikler kullanılarak aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Çalışmada, molekülün damlayan cıva yüzeyine adsorpsiyonu incelenmiş ve molekülün difüzyon katsayısını hesaplamak için kullanılmıştır. İlgili çalışmada moleküle ait elektrot inidirgenme reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

2002 yılında Uçar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 4'-halojen N-N dimetil-4-aminobenzen türevinin polarografik ve voltametrik yöntemler kullanılarak elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Çalışmada, incelenen bu türevlerin pik potansiyellerinin pH değeri arttıkça daha negatif değerlere kaydığı belirtilmiştir. Standart hız sabiti Laviron tekniğiyle ve adsorpsiyonun olup olmamasına bakılmaksızın Nicholson ve Klingler Kochi teknikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Difüzyon katsayısı Garrido tekniği kullanılarak CV verilerinden hesaplanmıştır. Çalışmada, 4'-halojen N-N dimetil-4-aminobenzen türevinin asidik ortamda  $4e^-$ ,  $4H^+$  protonla indirgendiği, bazik ortamda ise  $2e^-$ ,  $2H^+$  indirgendiği belirtilmiştir.

2004 yılında Menek ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, 3- alil-4-hidroksiazobenzen molekülünün polarografik ve voltametrik davranışları oda sıcaklığında çeşitli elektrokimyasal teknikleri kullanarak araştırılmıştır. Azo bileşiğine ait CV voltamogramları farklı pH değerlerinde, 10 mV/s–1000 mV/s tarama hızı aralığında kaydedilmiştir. Katodik pik her tarama hızında ve tüm pH değerlerinde ortaya çıkmıştır. Oluşan indirgenme pikinin artan pH değerleri ile daha negatif potansiyellere kaydığı belirtilmiştir. Asidik ortamda dört elektronun transfer edildiği tek bir pik, bazik ortamda ise iki elektronun transfer edildiği tek bir pik gözlenmiştir. Azo grubunun indirgenmesinin asidik ortamda amin oluşumuna, bazik ortamda ve nötr ortamda ise hidrazo basamağına kadar ilerlediği belirtilmiştir.

2005 yılında Menek ve Karaman tarafından yapılan çalışmada 6-bütoksi-2,6-diamino-3, 3'-azopiridin molekülünün asılı cıva elektrottaki voltametrik ve polarografik indirgenmelerini kare dalga voltametri, diferansiyel puls voltametri ve dönüşümlü voltametri tekniklerini kullanarak incelemiştir. Azo bileşiğine ait voltametrik ve polarografik verilerden yararlanarak elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu önermişlerdir. Ayrıca, çalışmada, azo bileşiğinin farklı pH'larda elektrot yüzeyine adsorpsiyonu incelenmiştir.

2006 yılında Menek ve Karaman tarafından yapılan çalışmada 8-hidroksi 7-(4-sülfo-1 naftilazo)-5-kinolinsülfonik asitin asılı cıva elektrottaki ve statik cıva elektrottaki elektrokimyasal davranışları kare dalga voltametri, diferansiyel puls polarografisi ve dönüşümlü voltametriyi içine alan farklı teknikler kullanılarak çalışılmıştır. Elektrot reaksiyon mekanizması üzerine bilgi veren asılı cıva elektrot ve durgun cıva eletrotta elde edilen veriler kullanılarak akım-potansiyel eğrileri kaydedilmiştir. Çalışılan moleküldeki azo grubuna ait asidik ortamda ikişer elektronlu ayrı ayrı iki pik gözlenmiştir. Asidik ortamda son indirgenme ürünü amin türevidir. Bazik ortamda indirgenme pikleri, daha negatif potansiyellerde meydana gelir. Çalışmada sulu ortamda farklı pH değerlerinde kare dalga, diferansiyel puls ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak azo bileşiğine ait elektrokimyasal indirgenme mekanizması önerilmiştir.

2005 yılında Gökmeşe ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 1-[N-(2-piridil) aminometiliden]2-(1H)-naftelenon (PN) molekülünün, camsı karbon elektrotta 0,1 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat destek elektroliti kullanılarak elektrokimyasal indirgenme mekanizmasını araştırmışlardır. Bileşiğe ait aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı ultramikro elektrot kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait CV voltamogramında ayrı ayrı birer elektronlu iki indirgenme piki gözlenmiştir. Birinci indirgenme pik 1 V/s tarama hızında -1,8 V'da, ikinci indirgenme piki ise -2,7 V'da oluşmuştur. Oluşan indirgenme piklerinden ilk indirgenme pikinin tersinmez olduğu; ancak, yüksek tarama hızlarında bu pikin tersinir olduğu belirtilmiştir. PN molekülünün ilk bir elektronlu indirgenmesiyle radikal anyon oluştuğu, ikinci bir elektronlu indirgenmenin ise PN molekülünün konjuge bazının indirgenmesine ait olabileceği söylenmiştir. Moleküle ait elektrot indirgenme mekanizması EC mekanizması ile tanımlanmıştır.

### **2.3.2. Kemometrik çalışmalar**

Rodriguez ve arkadaşları tarafından 1998 yılında yapılan bir çalışmada iki değerli demir, kobalt, nikel ve bakır iyonlarını içeren bir karışımdan, çeşitli kemometrik yöntemler kullanılarak bu metal iyonlarının tayin edilebilmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntem 1-5-bis(di-2-piridilmetilen) tiokarbonhidrazid (DPTH) ligandı ile söz konusu metal iyonlarının oluşturdukları karışımlar dayandırılmıştır. Tayini yapılacak olan metal iyonlarının DPTH ligandı ile oluşturdukları kompleks karışımlarının absorbanları ile birinci ve ikinci dereceden türev spektrumlarından elde edilen absorbanlarına kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS 1 ve PLS 2) ve temel bileşen regresyon yöntemi (PCR) uygulanarak, elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda en iyi geri kazanımın PLS 2 yöntemi ile elde edilen sonuçlara ait olduğu belirtilmiştir.

Gomez ve arkadaşları 1999 yılında yaptıkları çalışmada doğal sulardaki kalsiyum ve magnezyumun aynı anda tayini için kemometrik bir çalışma yaptıklarını bildirmişlerdir. Mineral sulardaki kalsiyum ve magnezyumun aynı anda spektrofotometrik tayini için bir akış enjeksiyon analiz yöntem (FIA) sistemi test edilmiştir. Yöntem analit ile

arsenazo(III)'ün reaksiyonuna dayanmaktadır. Her iki analitin miktarlarının hesaplanması, H-noktası standart katma yöntemi (HPSAM) ile kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) ile yapılmıştır. Kalsiyum tayini için her iki yöntemin birbirine uyum gösterdiği çalışmacılar tarafından bildirilmiştir.

Chamjangali ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada kobalt (Co), nikel (Ni) ve paladyumun (Pd) aynı anda tayini için basit, seçici ve yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Önerilen yöntem, söz konusu metallerin 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile oluşturduğu kompleks karışımlarına dayanmaktadır. Çalışmada, bu metal iyonları için optimum koşullar ve doğrusal çalışma aralığı belirlenmiştir. Çalışmada Co, Ni ve Pd için sırasıyla 0,1-1,0 µg/mL; 0,05-0,5 µg/mL; 0,05-4,0 µg/mL miktarlarını içeren 21 örnek için 520-700 nm aralığında UV/görünür bölge spektrumları kaydedilmiş ve absorbans değerleri ölçülerek deneysel kalibrasyon matriksi tasarlanmıştır. Spektrofotometrik verilerin analizi için, çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinden kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) kullanılmıştır. Yöntemin seçiciliği üzerine çeşitli anyon ve kationların etkisi araştırıldıktan sonra önerilen yöntemin alaşım ve su örneklerine başarıyla uygulandığı söylenmiştir.

Ghasemi ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan çalışmada sudaki iyodat ve periyodatın aynı anda nicel tayinleri için tek değişkenli kalibrasyon yöntemlerinden OSD ve çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinden PLS uygulanmıştır. Bu çalışmada spektrofotometrik yöntem, sülfürik asit ortamında periyodat ve iyodat ile pirogallol kırmızısının reaksiyonuna dayanmaktadır. Reaksiyon spektrofotometrik olarak 470 nm'de pirogallol kırmızısının absorbansındaki artışın ölçümüyle gözlenmiştir. Kalibrasyon eğrileri, iyodat ve periyodat için sırasıyla 0,1-12 and 0,1-14 µg/mL olarak verilmektedir. PLS ve OSD-PLS için kalibrasyon matrisi 35 karışım ile tasarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır.

Baoxin tarafında 2006 yılında yapılan çalışmada, sudaki Co(II) ve Cr(III) iyonlarının aynı anda nicel tayinleri için akış-enjeksiyon kemilüminesans (CL) sistem ile kısmi en küçük kareler (PLS) kalibrasyonu geliştirilmiştir. Co(II) ve Cr(III)'ün CL şiddeti,

reaksiyon ortamının farklı pH'larında ölçülerek kaydedilmiştir. Elde edilen verilere PLS algoritması uygulanmıştır. Çalışmadaki derişim aralığı Co(II) için  $2 \times 10^{-7}$ -  $8 \times 10^{-10}$  g/mL ve Cr(III) için  $2 \times 10^{-6}$ - $4 \times 10^{-9}$  g/mL olarak verilmektedir. Çalışmada, her iki yöntemin de gerçek su numunelerine başarı ile uygulandığı belirtilmiştir.

2006 yılında Niazi tarafından yapılan çalışmada, Fe(II) ve Fe(III) metal iyonlarını içeren karışımlarda bu metal iyonlarının aynı anda spektrofotometrik olarak belirlenmesinin, spektral girişimden dolayı analitik kimyadaki en önemli problemlerden biri olduğu belirtilmiştir. Bu yüzden Fe(II) ve Fe(III) metal iyonlarının aynı anda belirlenmesinin önemli olduğu belirtilerek bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem, pH=4,5'de Fe iyonlarının, kromojenik reaktif olarak 1,10-fenantrolin ve 5-sülfosalisilik asit arasındaki reaksiyona dayanmaktadır. Yöntemde uygun deneysel şartlar belirlenmiş ve kalibrasyon, Fe(II) ve Fe(III)'ün sırasıyla 0,1-7,0 µg/mL ve 0,5-14,0 µg/mL miktarlarını içeren 34 farklı karışımdan oluşan çalışma seti ve 400-600 nm dalga boyu aralığında absorbans ölçümleri kullanılarak hesaplanmıştır. PLS yöntemi farmasötik numunelerdeki Fe(II) ve Fe(III) metal iyonlarının tayinlerinde başarıyla uygulanmıştır.

Niazi tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada Uranyum (U) ve toryumun (Th) aynı anda miktar tayinleri için pH=3,0'de U ve Th ile Arsenazo III'ün kompleks oluşumuna dayanan bir spektrofotometrik yöntem ile PLS kalibrasyonu geliştirilmiştir. Kalibrasyon, U ve Th'un sırasıyla 0,10-21,00 ve 0,25-18,50 µg/mL derişim aralığında 25 farklı karışımından oluşan derişim matrisi ile 600-760 nm dalga boyu aralığında ölçülen absorbans matrisi arasındaki matematiksel ilişkiye dayanmaktadır. Yöntem, yapay ve gerçek numunelerden U ve Th'un miktar tayinlerine uygulanmıştır.

Moneeb tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada, su numunelerinde çinko ve nikelin nicel analizlerinde polarografik olarak CLS, PCR ve PLS kemometrik yöntemleri geliştirilmiştir. Su örnekleri asetat tamponu kullanılarak pH=4,2'de tamponlanmıştır. Bu çalışmada CLS, PCR ve PLS yöntemleri, polarogram oranlarının birinci ve ikinci türevlerine de uygulanmıştır. Çalışmada; Zn(II) için 0,13-9,30 µg/ml ve Ni(II) için 0,20-12,25 µg/ml aralığında mümkün olan kompozisyonlarda 10 karışımdan oluşan çalışma

seti, kemometrik kalibrasyonları geliştirmek için kullanılmıştır. Polarogramlar ve akımları, 2 mV aralıklarla -920 ile -1052 mV potansiyel aralığında kaydedilmiştir. Yöntemler Cd, Co, Fe, Mn, Ca, Mg, Cu ve Al varlığında uygulanmıştır.



### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1 İncelenen Maddelerin Sentezi**

Bu çalışmada elektrokimyasal davranışı ve spektrofotometrik özellikleri incelenen 2-[(8-hidroksikinolin-5-il)azo]benzo[*c*]sinnolin ve benzo[*c*]sinnolin maddeleri Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim öğretim üyesi Prof. Dr. Emine KILIÇ tarafından sentezlendi (Kılıç 1988).

#### **3.2 Elektrokimyasal Çalışmalar**

##### **3.2.1 Elektrokimyasal ölçme sistemi**

2-[(8-Hidroksikinolin-5-il)azo]benzo[*c*]sinnolin (HKAB), azobenzen (AZB) ve benzo[*c*]sinnolin (BCC) maddelerinin elektrokimyasal davranışının incelendiği bu çalışmada, dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV), kare dalga voltametrisi (SWV), kronokulometri (CC), kronoamperometri (CA), sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz, BE) gibi tekniklerden yararlanmak amacı ile Bioanalytical Systems Electrochemical Analyzer BAS 100B ve CH Instruments Electrochemical Workstation CHI760B markalı elektrokimyasal sistemler kullanıldı. BAS 100B ana ünitesine BAS C3 katı elektrot hücre standı (Şekil 3.1) ve CH Instruments Electrochemical Workstation 760B ana ünitesine BAS kontrollü büyüyen cıva elektrot sistemi (CGME) hücre standı (Şekil 3.2) bağlanarak tüm deneyler bu hücrelerde gerçekleştirildi. Uygulanan teknikleri otomatik olarak gerçekleştirmek ve bilgisayar kontrollü olan bu elektrokimyasal ölçme sistemlerinden elde edilen verileri değerlendirmek için ana üniteye bağlı bilgisayar sistemindeki BAS 100B ve CHI yazılımlarından yararlanıldı.



Şekil 3.1 Çalışmanın yapıldığı elektrokimyasal sistem: Bioanalytical Systems Electrochemical Analyzer BAS 100B cihazı ve BAS C3 elektrot hücre standı



Şekil 3.2 Çalışmanın yapıldığı elektrokimyasal sistem: CH Instruments Electrochemical Workstation CHI760B ve BAS CGME hücre standı

Bu sistemlerde, deneye başlamadan önce hazırlanan çözeltilerden gaz geçirilmesi ve çözeltilerin karıştırılması otomatik olarak yapılabilmektedir. Uygun deney parametreleri girilip onaylandıktan sonra deney tamamlandığında deney verileri, grafik olarak elde edilebilmekte ve daha önce yapılanlarla üst üste çakıştırılarak karşılaştırılabilmektedir. Ayrıca, kullanılan yazılımlar, gerektiğinde deney verilerinin kopyalanarak başka

bilgisayarlara aktarılıp Microsoft Excel, PowerPoint, Paint gibi programlardan yararlanma olanağı sağlamaktadır.

### 3.2.2 Kullanılan elektrotlar

Deneyleerde, çalışma elektrodu olarak Pt mikroelektrot (BAS MF- 2013), 100 µm-ultramikro Pt elektrot (Pt-UME; BAS MF-2150), CGME hücre standında yer alan cıva kılcalındaki (BAS MF-2092, 100 µm) asılı cıva elektrot ve sabit potansiyelli kulometri çalışmalarında BAS MF-1056 bulk elektroliz hücresine (Şekil 3.3) ait kafes görünümli gözenekli karbon elektrot (BAS MF-2077) ile geniş yüzey alanı sağlayan cıva havuzu kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Pt tel (BAS MW-1032) ve sabit potansiyelli kulometrik çalışmalarda da helezon şeklinde sarılmış 23 cm uzunluğunda Pt telden (BAS MW-1033) yararlanıldı. Sulu ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarda, Ag/AgCl referans elektrodu (BAS MF-2052 RE-5B), susuz ortam çalışmalarında ise 0,10 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat içeren dimetilsülfoksitteki 0,01 M AgNO<sub>3</sub> çözeltisiyle temasta olan Ag tel (Ag/Ag<sup>+</sup>) referans elektrodu hazırlandı ve kullanıldı.



Şekil 3.3 Elektrokimyasal Sistem BAS 100B cihazına ait sabit potansiyelli kulometri çalışmaları için bulk elektroliz hücresi

Çalışmada kullanılan sulu ortam Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmadığı zaman 3,0 M NaCl çözeltisinde, susuz ortam Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrodu ise içine doldurulan 0,01 M AgNO<sub>3</sub> çözeltisinde saklandı.

### 3.2.3 Çalışma elektrotlarının temizlenmesi

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan katı çalışma elektrotlarının yüzeylerinin son derece temiz olması gerekmektedir. Bu nedenle, her bir maddeyle ilgili yeni bir elektrokimyasal çalışmaya başlamadan önce kullanılacak elektrotlar Bölüm 3.4'te belirtilen temizleme kitinden yararlanılarak temizlendi. Bu temizleme kitlerinde 1, 3 ve 15 µm boyutlarındaki alüminadan hazırlanmış yüzey temizleme süspansiyonları ve üzerinde dairesel hareketler çizilerek temizleme yapılmasını sağlayan yüzey temizleme petleri bulunmaktadır. Elektrotları temizlemeye başlamadan önce, uygun temizleme pedi seçilerek, kullanılacak kısmı az miktarda saf suyla ıslatıldı. Üzerine önce büyük boyutta alüminadan hazırlanan yüzey temizleme süspansiyonundan birkaç damla damlatılarak dairesel hareketlerle elektrot yüzeyi temizlendi. Daha sonra aynı işlemler, daha küçük boyutlardaki alüminadan hazırlanan yüzey temizleme süspansiyonlarıyla da tekrarlandı. Yüzeyi temizlenen elektrot son olarak önce asetona sonra destek elektrolit çözeltisine daldırılarak ultrasonik banyoda 5'er dakika tutuldu ve böylece kullanıma hazır hale getirildi.

### 3.2.4 Kullanılan diğer cihaz ve malzemeler

Sulu ortam çalışmalarında, ortamın pH'sını ölçmek için Orion kombine cam pH elektrodu (912600) ve onun bağlı bulunduğu Thermo Orion Model 720A pH-iyon metre kullanıldı. pH-iyon metre, potasyum hidrojen ftalattan ve sodyum bikarbonattan hazırlanan ve pH'ları sırasıyla 4,13 ile 8,20 olan tampon çözeltiyle 25 °C'ta kalibre edildi.

Çözeltileri karıştırmak için Chiltern MS21S Model magnetik karıştırıcı kullanıldı.

Sulu çözeltiler, GFL 2104 marka saf su cihazından elde edilen bidestile su ile hazırlandı ve tartımlar GEC AVERY marka, 0,1 mg duyarlılıkla tartım yapan elektronik terazi ile yapıldı.

Sabit potansiyelli kulometri çalışmaları sonucu elde edilen çözeltilerde ürün analizi yapmak amacıyla susuz ortam çalışmalarında ESR Bruker (9-10 GHz) Spektrometresinden yararlanıldı.

Ayrıca ince tabaka kromatografisi için silika jel 60 F<sub>254</sub> TLC alüminyum tabakaları (Merck) kullanıldı.

Kullanılan elektrotların yüzeylerini temizlemek amacıyla elektrot temizleme kitinden (BAS MF-2060) ve Ultrasonic LC30H marka Ultrasonik banyodan yararlanıldı.

Ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla yüksek saflıktaki argon veya azot gazı içeren tüpler kullanıldı.

### **3.2.5 Kullanılan kimyasal maddeler**

Elektrokimyasal çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek, Çizelge 3.1’de alfabetik sırayla verildi.

### **3.2.6 Destek elektrolit stok çözeltilerinin hazırlanması**

Susuz ortam çalışmalarında destek elektrolit olarak 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) çözeltisi kullanıldı. Bu amaçla, TBATFB’dan gerekli miktarda tartım alınarak çözelti hacmi 500,0 mL olacak şekilde DMSO ilave edildi.

Sulu ortam çalışmalarında ise, pH 1,8- 12,0 arasında kullanılabilen Britton-Robinson (BR) tamponu destek elektrolit ortamı olarak kullanıldı. Bu tampon hazırlanırken 2,29

mL asetik asit, 2,69 mL % 85'lik fosforik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılıp su ile hacmi litreye tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltiden alınan belli miktardaki kısımlar üzerine 0,20 M NaOH ilave edilerek istenilen pH'a sahip bir seri tampon çözelti elde edildi (Otto 1951). İncelenen maddeler suda çözünmediği için, hacimce % 50 DMSO - % 50 su ortamında çalışıldı.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri.

<b>Kullanılan Kimyasal Maddeler</b>	<b>Temin Edildiği Firma</b>	<b>Saflık</b>
Amonyak	Merck	% 25
Argon gazı	Oksan Koll.ŞTİ.	% 99,99
Aseton	Riedel de Haën	% 99,8
Azobenzen		
Azot gazı	Oksan Koll.ŞTİ.	% 99,99
Borik asit	Merck	% 99,5
Cıva	Analar BDH Chemicals	Yüksek saflıkta
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Fluka	> % 99,5
Etanol	Riedel de Haën	% 99,8
Ferrosen	Fluka	≥ % 98,0
Floroborik asit (metanoldeki % 51-57'lik çözeltisi) (FBA)	Fluka	
Fosforik asit	Pancreac	% 85,0
Gümüş nitrat	Fluka	≥ % 99,5
Metanol	Merck	> % 99,5
Potasyum hidrojen ftalat	Merck	% 99,9
Potasyum klorür	Merck	% 99,9
Sodyum bikarbonat	Merck	% 99,9
Sodyum hidroksit	Merck	Yüksek saflıkta
Tetrabutil amonyum hidroksit (metanoldeki % 25'lik çözeltisi) (TBAH)	Fluka	
Tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBATFB)	Fluka, Aldrich	% 99

### 3.2.7 İncelenen maddelerin çözeltilerinin hazırlanması

Susuz ortam deneylerinde kullanılmak amacıyla, incelenen maddelerden uygun miktarda tartımlar alındı ve 0,10 M TBATFB'ın destek elektrolit çözeltisinde çözülerek 25,0 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M'lık DMSO'lu çözeltileri hazırlandı.

Sulu ortam çalışmalarında kullanılmak üzere, incelenen maddelerin stok çözeltileri, DMSO'da 25,0 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M olarak hazırlandı. Bu amaçla, maddeden gerekli tartım alınarak DMSO'da ultrasonik banyoda sıcakta çözümleri sağlandı. Hazırlanan stok çözeltilerden gerekli hacimler alınarak %50 DMSO-% 50 su olacak şekilde çeşitli pH'larda 5,0 mL'lik çözeltiler hazırlandı.

Dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi, kare dalga voltametrisi, kronokulometri, kronoamperometri ve ultramikro elektrot tekniği ile dönüşümlü voltametri deneyleri maddenin, çalışılan ortama bağlı olarak Bölüm 3.7.1'de belirtilen destek elektrolitlerde hazırlanmış stok çözeltilerinden alınan 5,0 mL'lik çözeltilerinde yapıldı.

Susuz ve sulu ortamlarda, incelenen maddelerin nicel analizinin yapılabileceğini incelemek amacıyla, incelen maddenin stok çözeltilerinden gerekli hacimler alınarak ilgili destek elektrolit çözeltisi ile 25,0 mL'ye seyreltilip susuz ortam çalışmalarında  $1,0 \times 10^{-4}$  -  $1,0 \times 10^{-3}$  M derişim aralığında sulu ortamda  $1 \times 10^{-8}$ - $2 \times 10^{-5}$  M aralığında bir seri çözelti hazırlandı ve dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve kare dalga voltametri çalışmaları yapıldı.

### 3.2.8 Standart referans ferrosen ve ferrisiyanür çözeltilerinin hazırlanması

Susuz ortam çalışmalarında, standart referans madde olarak, kullanılan ferrosen çözeltisi, derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında hazırlandı.

Sulu ortam çalışmalarında, standart referans madde olarak, kullanılan ferrisiyanürün,  $1,0 \times 10^{-3}$  M'lık stok çözeltileri 0,10 M  $\text{KNO}_3$ 'lü ortamda hazırlandı.

### **3.2.9 BR tamponu içeren çözeltilerin hazırlanması**

Sulu ortam çalışmalarında kullanılmak üzere hacimce % 50 DMSO - % 50 su ortamında BR tamponuna 0,20 M NaOH çözeltisi ilave edilerek pH'ları 3,5-9,5 aralığında değişecek şekilde incelenen maddelerin bir seri çözeltisi hazırlandı.

### **3.2.10 Sabit potansiyelli kulometri (BE) çalışmalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanması**

Hem susuz ortam hem de sulu ortam bulk elektroliz deneylerinde kullanılmak üzere, her bir madde için uygun tartımlar (yaklaşık 0,0010-0,01 g aralığında) alınarak, susuz ortamda 0,10 M TBATFB/DMSO ve sulu ortam çalışmalarında hacimce % 50 DMSO - % 50 su (BR tamponu) ortamında çözüldü.

### **3.2.11 Dönüşümlü voltametri deneylerinin yapılışı**

İncelenen maddelerin sulu ve susuz ortamlarda gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri deneyleri için Bölüm 3.1'de belirtilen elektrokimyasal hücrelere, deneyde kullanılacak çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot yerleştirilerek üçlü elektrot sistemi oluşturuldu. Hem sulu hem de susuz ortam dönüşümlü voltametri deneylerinde, çalışmada kullanılan destek elektrolit-çözücü sistemi için potansiyel penceresini belirlemek amacıyla, hücreye destek elektrolit çözeltileri kondu. Çözeltiden 10 dakika argon veya azot gazı geçirilerek ortamdan oksijenin uzaklaşması sağlandıktan sonra farklı potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Akımın pratik olarak çok düşük olduğu ve değişmediği potansiyel aralığı, potansiyel penceresi olarak belirlendi.



Daha sonra, sulu ve susuz ortamlar için çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot, incelenen maddelerin Bölüm 3.2.7’de anlatılan çözeltilerine daldırılarak sistemden 10 dakika argon veya azot gazı geçirildi. Ardından, belirlenen potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alındı ve sulu ve susuz ortamda maddelerin indirgenme ve yükseltgenme piklerinin incelenmesi için en uygun potansiyel aralığı seçildi.

Maddelerin voltamogramlarına tarama hızının etkisini incelemek amacıyla, deney çözeltilerinin, farklı tarama hızlarında ve her tarama hızı çalışmasından önce çözeltiden belirli bir süre argon veya azot gazı geçirilerek voltamogramları alındı. Ayrıca, aynı çözeltiler kullanılarak çoklu voltamogramları da elde edildi.

### **3.2.12 Kronoamperometri deneylerinin yapılışı**

Elektrot reaksiyonu sırasında aktarılan elektron sayısını bulmak ve difüzyon katsayısını hesaplamak için incelenen maddeler için sulu ortam ve susuz ortam kronoamperometri çalışmaları, Bölüm 3.2.7’de belirtilen maddelerin çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri deneylerinde belirlenen pik potansiyellerine dayanarak yapıldı. Sabit bir potansiyelde akımın zamanla değişimi incelendi. Her madde için dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen pik potansiyellerinden daha pozitifte, yani artık akım bölgesindeki çeşitli potansiyeller, uygun başlangıç potansiyeli olarak seçilirken, indirgenmenin tamamlandığı bölgelerdeki potansiyeller değiştirilerek, uygulama potansiyeli olarak belirlendi. Uygun elektrotlar yerleştirildikten ve sistemden oksijen uzaklaştırıldıktan sonra gerekli parametreler girildi. Bu deneyler sonucunda her madde için elde edilen  $i-t^{-1/2}$  grafiklerinin eğimleri ve korelasyon katsayıları kaydedildi.

Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayılarının ve difüzyon katsayılarının hesaplanmasında sınır akımı bölgesindeki kronoamperometri deneylerinden elde edilen Cottrell eğimlerinin ortalaması kullanıldı. Aynı deneyler, standart referans madde olan ferrosen için de yapılarak difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayılarının

bulunması için kullanılan Baranski yönteminde (Baranski *et al.* 1985) yer alan standart maddenin Cottrell eğimine ( $S_s$ ) ulaşıldı.

### 3.2.13 Kronokulometri deneylerinin yapılışı

Bölüm 3.2.12’de anlatıldığı şekilde belirlenen potansiyeller yardımıyla, hem çalışılan maddeler için hem de destek elektrolit çözeltisi için kronokulometri deneyleri gerçekleştirildi. Bu deneyler sonucunda her madde için elde edilen  $Q-t^{1/2}$  grafiklerinin eğimleri, korelasyon katsayıları ve elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarının ( $\Gamma$ ) hesaplanmasında kullanmak üzere, hem maddelerin hem de destek elektrolit çözeltisinin aynı potansiyel aralığında elde edilen  $Q-t^{1/2}$  grafiklerinin kesim noktası olan  $Q_{t=0}$  değerleri kaydedildi. Kronokulometri çalışmalarından elde edilen kesim noktaları aşağıdaki eşitlikte yerine konarak elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarı hesaplandı (Eşitlik 3.1).

$$|Q_{dt}-Q_{t=0}| = nFA\Gamma \quad (3.1)$$

Burada,  $Q_{dt}$ , maddelerin Anson grafiklerinin ( $Q-t^{1/2}$  grafiklerinin) kesim noktası;  $Q_{t=0}$ , destek elektrolit çözeltisinin  $Q-t^{1/2}$  grafiğinin kesim noktası;  $n$ , aktarılan elektron sayısı;  $F$ , faraday sabiti;  $A$ , elektrot yüzeyinin alanı (Pt mikroelektrot: 0,08 cm<sup>2</sup>, asılı cıva damla elektrot: 0,01 cm<sup>2</sup>);  $\Gamma$ , elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarıdır.

### 3.2.14 Bulk elektroliz deneylerinin yapılışı

Sulu ve susuz ortamda her madde için yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen indirgenme potansiyelleri dikkate alınarak bulk elektroliz deneyleri gerçekleştirildi. Bu amaçla, maddenin indirgenmesinin tamamlandığı potansiyelden mümkün olduğu kadar daha negatif bir potansiyel, çalışma potansiyeli olarak seçildi ve her madde için ilgili ortama ait Bölüm 3.2.10’da belirtilen çözeltiler hazırlanarak Bölüm 3.2.1’de belirtilen düzenekler kullanıldı. Önce, her maddeye ait çözeltinin

elektroliz öncesi dönüşümlü voltamogramı alındı. Elde edilen voltamograma göre belirlenen potansiyel değeri parametrelere girildi ve deneye başlamadan önce sistemden 10 dakika argon veya azot gazı geçirildi. Akım oranı 1/1000 oluncaya kadar bulk elektroliz yapıldı. Elektroliz süresince çözelti manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. Maddenin renginin değiştiği ve sabit kaldığı anlar kaydedildi. Gerektiğinde, bu anlara karşılık gelen yük miktarından yararlanarak  $Q = nFN$  formülüne göre  $n$  hesaplandı. İncelenen maddelerin her bir indirgenme piki için en az üç tane bulk elektroliz yapılarak buradan hesaplanan  $n$ 'lerin ortalaması alındı.

### 3.2.15 Difüzyon katsayısının ( $D$ ) hesaplanması

İncelenen maddelerin Pt mikroelektrottaki susuz ortam çalışmalarına ait difüzyon katsayılarının hesaplanması için her maddenin Bölüm 3.2.7'de belirtilen çözeltilerinde çalışıldı. Maddelerin ultramikro Pt elektrot yardımıyla dönüşümlü voltametri tekniğinden elde edilen sınır akımı değerleri ile kronoamperometri deneylerinden elde edilen Cottrell eğimleri kullanılarak Baranski denkleminde (Baranski *et al.* 1985) difüzyon katsayıları hesaplandı (Eşitlik 3.2). Standart referans madde ferrosen için de Bölüm 3.2.8'deki çözeltilerinde aynı deneyler yapılarak bu denklemde yer alan standartla ilgili  $S_s$ , Cottrell eğimi ve  $i_s$ , sınır akımı değerleri elde edildi.

$$D = \frac{D_s S_s^2 i^2}{S^2 i_s^2} \quad 3.2$$

$$i_d = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad 3.3$$

Eşitlik 3.2'de yer alan  $D$ , maddenin;  $D_s$ , standart referans madde ferrosenin difüzyon katsayısı;  $S$ , maddenin;  $S_s$ , standart referans madde ferrosenin Cottrell eğimleri;  $i$ , maddenin;  $i_s$ , standart referans madde ferrosenin sınır akımı değerleridir.

$$i_p = 1,06 \times 10^6 n^2 ACvD^{1/2} t_p^{1/2} \quad 3.4$$

İncelenen maddelerin asılı cıva elektrottaki sulu ortam çalışmalarına ait difüzyon katsayıları ise Bölüm 3.2.7’de belirtilen çözeltilerinde Garrido’ya göre hesaplandı (Garrido *et al.* 1992). Farklı tarama hızı değerlerinde okunan akım değerlerinden yararlanarak difüzyon katsayısı değerleri Eşitlik 3.4’e göre hesaplandı. Eşitlik 3.4’de yer alan  $i_p$ , maddeye ait dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen pik akımı;  $n$ , maddenin elektrot yüzeyinde aktarılan elektron sayısı;  $A$  cıva damlasının alanı;  $C$ , maddenin derişimi;  $v$ , tarama hızı;  $D$ , maddeye ait difüzyon katsayısı;  $t_p$  ise damlama süresidir.

### 3.2.16 Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısının ( $n$ ) hesaplanması

İncelenen maddelerin sulu ve susuz ortamlarda aktarılan elektron sayısının bulk elektrolizle hesaplanmasında Bölüm 3.2.10’da belirtilen çözeltiler, kronoamperometri ve ultramikroelektrotla dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak Baranski denkleminde hesaplanmasında ise, Bölüm 3.2.7’de belirtilen çözeltiler kullanıldı.

Maddelerin susuz ortamda Pt mikroelettrot yüzeyindeki indirgenme reaksiyonlarına ait aktarılan elektron sayıları hem bulk elektroliz deneylerinden elde edilen yük miktarından  $Q = nFN$  formülüne göre, hem de kronoamperometri ve ultramikro Pt elektrotla dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen Cottrell eğimleri ve sınır akımı değerleri kullanılarak Baranski ve arkadaşlarının (Baranski *et al.*, 1985) geliştirmiş olduğu yöntemle göre hesaplandı. Bu deneyler, maddelerle aynı derişimde olacak şekilde hazırlanan ferrosen çözeltilerinde de yapılarak, hem maddeler hem de ferrosen için elde edilen Cottrell eğimi ve sınır akımı değerleri aşağıdaki eşitlikte (Eşitlik 3.5) yerine konarak elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları ( $n$ ) hesaplandı:

$$n = \frac{n_s S^2 i_s C_s}{S_s^2 i C} \quad 3.5$$

Bu eşitlikte  $n$ , maddenin;  $n_s$ , standart referans madde ferrosenin aktarılan elektron sayısı;  $S$ , maddenin;  $S_s$ , standart referans madde ferrosenin Cottrell eğimi;  $c$ , maddenin;  $c_s$ , standart referans madde ferrosenin derişimi;  $i$ , maddenin;  $i_s$ , standart referans madde ferrosenin sınır akımı değeridir.

Maddelerin sulu ortamda asılı cıva elektrot yüzeyindeki indirgenme reaksiyonlarına ait aktarılan elektron sayıları  $55,4 \text{ cm}^2$ 'lik bir alana sahip cıva havuzu kullanılarak bulk elektroliz deneylerinden elde edilen yük miktarından  $Q = nFN$  formülüne göre hesaplandı.

### 3.2.17 Standart heterojen hız sabitinin ( $k_s$ ) hesaplanması

Elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitlerinin hesaplanması için maddelerin sulu ve susuz ortamlara ait Bölüm 3.2.7'de belirtilen çözeltileri kullanılarak farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Susuz ortam çalışmalarında elektrot reaksiyonunun heterojen hız sabiti, Klingler-Kochi tekniği ile bulundu (Eşitlik 3.6). Farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlardan, aşağıda verilen eşitlikler için gerekli olan katodik ve anodik pik potansiyellerinden pik genişliği ( $E_p^k - E_{p/2}^k$ ) elde edildi.

Sulu ve susuz ortam çalışmalarında HKAB madesinin tersinir olmayan piklerinin indirgenme reaksiyonlarının standart hız sabitlerinin hesaplanmasında Klingler-Kochi'ye ait başka bir eşitlikten yararlanıldı (Eşitlik 3.7).

Asılı cıva elektrotta yapılan sulu ortam çalışmalarında asidik ve bazik ortamlarda maddenin indirgenme reaksiyonunun standart hız sabiti Nicholson ve Laviron teknikleri kullanılarak hesaplandı (Laviron 1979). Farklı tarama hızlarında alınan CV voltamogramlarında bulunan  $\Delta E_p$  değerlerinden yararlanarak Nicholson tarafından verilen çalışma grafiği yardımıyla  $\psi$  değerleri bulundu ve  $k_s$  değerleri hesaplandı (Eşitlik 3.8). Asılı cıva elektrotta yapılan sulu ortam çalışmalarında elde edilen CV voltamogramlarında, yüksek tarama hızlarında okunan  $\Delta E_p$  değerleri kullanılarak

indirgenme reaksiyonuna ait standart hız sabiti Laviron yöntemiyle hesaplandı (Eşitlik 3.9).

$$k_s = 2,18 \left( \frac{D\beta nF\nu}{RT} \right)^{1/2} \exp \frac{-\beta^2 nF \Delta E_p}{RT} \quad \beta = 1,857 \frac{RT}{nF(E_p^k - E_{p/2}^k)} \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.6'da,  $\Delta E_p = E_p^k - E_{p/2}^k$  dir.

$$k_s = 2,18 \left( \frac{D\beta nF\nu}{RT} \right)^{1/2} \quad \beta = 1,857 \frac{RT}{nF(E_p^k - E_{p/2}^k)} \quad (3.7)$$

$$\psi = \frac{\gamma^\alpha k_s}{\sqrt{\pi\alpha D_o}} \quad \alpha = \frac{nF\nu}{RT} \quad \gamma = \sqrt{\frac{D_o}{D_e}} \quad (3.8)$$

$\gamma$ 'nın değeri 1 olarak kabul edildi.

$$\log k_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \left( \frac{RT}{nF\nu} \right) - \alpha(1 - \alpha) \frac{nF\Delta E_p}{2,3RT} \quad (3.9)$$

$$\alpha = \frac{0,0625}{(E_p^k - E_{p/2}^k)}$$

Laviron yöntemiyle her bir tarama hızı için elde edilen  $k_s$  değerleri  $\nu^{1/2}$ 'ye Nicholson yöntemiyle hesaplanan  $k_s$  değerleri  $\Delta E_p \times n$  değerlerine karşı grafiğe geçirilerek, grafiğin yüksek tarama hızlarında elde edilen plato bölgesinden bulunan  $k_s$  değerlerinin ortalaması alınarak elektrot reaksiyonunun heterojen hız sabiti hesaplandı.

### **3.2.18 Diferansiyel puls voltametri deneylerinin yapılışı**

Her madde için sulu ve susuz ortamda gerçekleştirilen diferansiyel puls voltametri çalışmaları, Bölüm 3.2.7’de belirtilen çözeltilerde gerçekleştirildi. DPV kullanılarak yapılan derişim çalışmaları için, dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan aynı elektrokimyasal hücrede, daha önceden belirlenen potansiyel aralığında, 20 mV/s’lik tarama hızında ve 50 mV’luk puls genliğı değerinde voltamogramlar alındı. Elde edilen voltamogramlardaki pik akımı ve pik potansiyelleri kaydedildi. Pik akımının derişimle ilişkisini belirlemek amacıyla, Bölüm 3.2.7’de belirtildiğı şekilde hazırlanan farklı derişimlerdeki HKAB çözeltileri için elde edilen pik akımları, derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri çizildi.

### **3.2.19 Kare Dalga Voltametri Deneylerinin Yapılışı**

Maddelerin sulu ve susuz ortamdaki kare dalga voltametri çalışmaları, Bölüm 3.2.7’de belirtilen çözeltilerinde gerçekleştirildi. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan aynı elektrokimyasal hücrede, daha önceden belirlenen potansiyel aralığında, SWV tekniğinin en önemli parametresi olan frekansı 15 Hz değerinde, kare dalga genliğini 25 mV değerinde ve basamaklı adım yüksekliğini 4 mV değerinde sabit tutarak voltamogramlar alındı. Elde edilen voltamogramlardaki pik akımı ve pik potansiyelleri kaydedildi. Pik akımının derişimle ilişkisini belirlemek amacıyla, Bölüm 3.2.7’de belirtildiğı şekilde hazırlanan farklı derişimlerdeki HKAB maddesi çözeltileri için elde edilen pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri çizildi.

### **3.2.20 Bulk elektroliz sonrası ürün analizi**

Elektrokimyasal davranışı incelenen maddelerin susuz ortamda Pt mikroelektrottaki çalışmaları için Bölüm 3.2.10’da belirtilen çözeltilerinde, uygun potansiyellerde bulk elektroliz deneyleri gerçekleştirildikten sonra oluşan çözeltideki ürün/ürünlerin analizi yapıldı. Bu amaçla, Pt mikroelektrottaki indirgenme reaksiyon mekanizmasını

aydınlatmak için, her bir pik için yapılan bulk elektroliz sonrasında elde edilen çözeltinin ESR spektrumu alındı.

İnce tabaka kromatografi yöntemi (TLC) yardımıyla bulk elektroliz sonrası oluşan ürünler belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla bulk elektroliz öncesi ve bulk elektroliz sonrası maddenin DMSO'lu çözeltisi Bölüm 3.2.4'te belirtilen silika jel 60 F<sub>254</sub> TLC alüminyum tabakalarına alttan 1 cm boşluk kalacak şekilde damlatıldı. Alüminyum tabakalar etanol içeren bir geliştirme tankına dik şekilde yerleştirilerek ağzı kapatıldı ve tabakanın üstünde 1 cm boşluk kalıncaya kadar çözeltinin yürümesi sağlandı. İnce tabaka, geliştirme tankından çıkarılıp UV lambası altında kaç ürün olduğu belirlendi.

Asılı cıva elektrot yüzeyinde, sulu ortamda asidik ve bazik pH'larda gerçekleşen indirgenme reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması için, cıva havuzunda yapılan bulk elektroliz sonrasında elde edilen çözeltiler ve asidik ortamdaki indirgenme sonucu oluştuğu düşünülen ürün Bölüm 3.2.4'te belirtilen silika jel 60 F<sub>254</sub> TLC alüminyum tabakalarına alttan 1 cm boşluk kalacak şekilde damlatıldı. Burada yürütücü faz olarak diklorometan etilasetat karışımı (9:1) kullanıldı. İnce tabaka geliştirme tankından çıkarılıp UV lambası altında kaç ürün olduğu belirlendi.

Sulu ve susuz ortamlarda yapılan bulk elektroliz sonrası oluşan ürünlerin UV spektrumları Bölüm 3.3.1'de belirtilen cihaz ve hücreler kullanılarak kaydedildi.

### **3.3 Spektrofotometrik Çalışmalar**

#### **3.3.1 Spektrofotometrik ölçme sistemi**

HKAB maddesinin UV/görünür bölge spektrumları Shimadzu UV/görünür bölge spektrofotometresi ve kuvars hücreleri kullanılarak kaydedildi (Şekil 3.4). Spektrumları otomatik olarak alabilmek ve elde edilen verileri değerlendirebilmek için cihaza bağlı UV Probe yazılımından yararlandı.



Bu sistemde, uygun deney parametreleri girilip spektrumlar kaydedildikten sonra deneyde elde edilen veriler grafik olarak kaydedilebilmekte ve daha önceden alınan spektrumlarla karşılaştırılabilmektedir.



Şekil 3.4 Çalışmada kullanılan Schimadzu UV 1601 görünür bölge spektrofotometresi

### 3.3.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Spektrofotometrik çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek, Çizelge 3.2’de alfabetik sırayla verildi.

Çizelge 3.2 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

<b>Kullanılan Kimyasal Maddeler</b>	<b>Temin Edildiği Firma</b>	<b>Saflık</b>
Amonyak		
Asetik asit		
Bakır(II) perklorat heksahidrat	Fluka	% 98,0
Çinko nitrat heksahidrat	Merck	
Demir perklorat nonahidrat	Fluka	% 97,0
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Fluka	> % 99,5

Çizelge 3.2 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri (devam).

<b>Kullanılan Kimyasal Maddeler</b>	<b>Temin Edildiği Firma</b>	<b>Saflık</b>
Hidroklorik asit	Pancreac	% 37,0
Kurşun(II) nitrat	Merck	% 99,0
Mangan(II) perklorat hegzahidrat	Fluka	% 98,0
Nikel(II) perklorat hegzahidrat	Fluka	> % 98,5
Potasyum hidrojen ftalat	Merck	% 99,9
Sodyum bikarbonat	Merck	% 99,9
Sodyum hidroksit	Merck	Yüksek saflıkta

### **3.3.3 CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa tamponunun hazırlanması**

Asetik asit derişimi 1,00 M olacak şekilde, asetik asit çözeltisine 0,20 M NaOH çözeltisi ilave edilerek pH'sı 5,0 olan asetik asit /sodyum asetat tamponu hazırlandı.

### **3.3.4 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl tamponunun hazırlanması**

Amonyak derişimi 1,00 M olacak şekilde, amonyak çözeltisine 0,20 M HCl çözeltisi ilave edilerek pH'sı 9,0 olan amonyak/amonyum klorür tamponu hazırlandı.

### **3.3.5 İncelenen maddenin çözeltisinin ve metal çözeltilerinin hazırlanması**

Spektrofotometrik özellikleri incelenen HKAB maddesinden uygun miktarda tartımlar alındı ve spektral saflıktaki DMSO'da önce ultrasonik banyoda tutularak, sonra sıcakta çözünmeleri sağlanarak 25,0 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M'lık stok çözeltisi hazırlandı. Çizelge 3.2'de belirtilen metal tuzlarından uygun miktarda tartımlar alınarak 25,0 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M'lık sulu stok çözeltileri hazırlandı.

### 3.3.6 Spektrumların alınması

HKAB maddesinin UV/görünür bölge spektrumlarını almak için Bölüm 3.3.5'te hazırlanan stok çözeltilerden HKAB derişimi  $5,0 \times 10^{-5}$  M olacak şekilde uygun hacimler alındı, Bölüm 3.2.9'da anlatılan BR tamponu kullanılarak pH'sı 3-10 aralığında değişen bir seri çözeltileri hazırlandı. Farklı pH'larda hazırlanan çözeltilerin 200-800 nm aralığında UV görünür bölge spektrumları kaydedildi.

HKAB-metal iyonu çözeltilerinin UV/görünür bölge spektrumları Bölüm 3.3.5'te hazırlanan stok çözeltilerden uygun hacimler alınarak HKAB derişimi  $1,0 \times 10^{-4}$  M metal iyonlarının derişimi  $1,0 \times 10^{-5}$  olacak şekilde hazırlanan % 50 DMSO-% 50 su içeren çözeltilerin 200-800 nm dalga boyu aralığında kaydedildi.

Nicel tayin yapılmasına uygun pH'yı belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, Bölüm 3.3.3 ve 3.3.4 ve 3.3.5'te anlatılan çözeltilerden uygun hacimler alınarak, tampon çözeltileri derişimi 0,10 M, HKAB derişimi  $1,0 \times 10^{-4}$  M ve metal iyon derişimi  $1,0 \times 10^{-5}$  M- $1,0 \times 10^{-6}$  M olacak şekilde, iki farklı pH'da % 50 DMSO-% 50 su içeren bir seri çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin 200-800 nm dalga boyu aralığında UV/görünür bölge spektrumları kaydedildi.

### 3.3.7 Çalışma setinin hazırlanması

% 50 DMSO-% 50 su ortamında Cu, Ni, Pb, Fe, Zn, Mn metal iyonları için 0,0-1,25 ppm derişim aralığında tüm bileşenleri içeren 25 değişik kompozisyonda Bölüm 2.2.2.1'de anlatılan Plackett-Burmanın 5 seviyeli tasarımı kullanılarak Çizelge 3.3'de verilen çalışma seti hazırlandı.

Ayrıca, iki farklı bileşimde 5'er adet numune seti hazırlanarak Çizelge 3.4'de verildi.

### 3.3.8 Metal iyonların nicel tayin yöntemleri

Bölüm 3.3.6’da verilen çözeltiler kullanılarak HKAB-metal karışımlarının 200-800 nm aralığında spektrumları kaydedildi. Elde edilen spektrumlardan 400-600 nm dalga boyu aralığı 1’er nm aralıklarla 200 dalga boyunda absorbans değerleri okundu ve kaydedildi. Elde edilen verilere çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinden CLS, PCR ve PLS yöntemleri Excel paket programı kullanılarak uygulandı. Bu yöntemlerden elde edilen verilerden SEP, SEC ve PRESS değerleri Bölüm 2.2.3’de anlatıldığı gibi hesaplandı. Çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri kullanılarak söz konusu metal iyonlarının nicel tayinlerinin yapılıp yapılamayacağı araştırıldı.

Çizelge 3.3 Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) iyonlarını içeren ve Plackett-Burman yöntemine göre hazırlanan çalışma seti

Karışım no	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)
T1	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
T2	0,50	0	0	1	1,25	1
T3	0	0	1	1,25	1	0,50
T4	0	1	1,25	1	0,50	1,25
T5	1	1,25	1	0,50	1,25	1,25
T6	1,25	1	0,50	1,25	1,25	0,75
T7	1	0,50	1,25	1,25	0,75	1
T8	0,50	1,25	1,25	0,75	1	0,75
T9	1,25	1,25	0,75	1	0,75	0,50
T10	1,25	0,75	1	0,75	0,50	1
T11	0,75	1	0,75	0,50	1	1
T12	1	0,75	0,50	1	1	0
T13	0,75	0,50	1	1	0	0,75
T14	0,50	1	1	0	0,75	0
T15	1	1	0	0,75	0	0,50
T16	1	0	0,75	0	0,50	0,75
T17	0	0,75	0	0,50	0,75	0,75
T18	0,75	0	0,50	0,75	0,75	1,25

Çizelge 3.3 Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) iyonlarını içeren ve Plackett-Burman yöntemine göre hazırlanan çalışma seti (devam)

Karışım no	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)
T19	0	0,50	1,25	0,75	1,25	0
T20	0,50	0,75	0,75	1,25	0	1,25
T21	0,75	0,75	1,25	0	1,25	0,50
T22	0,75	1,25	0	1,25	0,50	0
T23	1,25	0	1,25	0,50	0	0
T24	0	1,25	0,50	0	0	1
T25	1,25	0,50	0	0	1	1,25

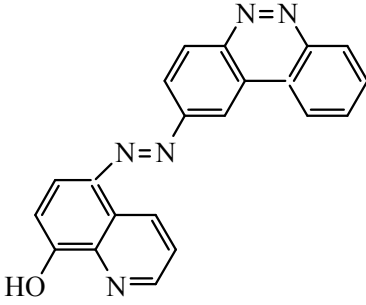
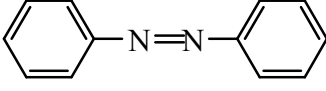
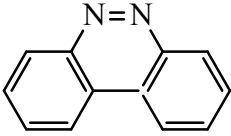
Çizelge 3.4 Yapay olarak hazırlanan numune seti

Karışım no	Cu (µg)	Ni (µg)	Pb (µg)	Zn (µg)	Mn (µg)	Fe (µg)
N 1-1	3	2	4	1	2	3
N 1-2	3	2	4	1	2	3
N 1-3	3	2	4	1	2	3
N 1-4	3	2	4	1	2	3
N 1-5	3	2	4	1	2	3
N 2-1	1	4	2	3	3	1
N 2-2	1	4	2	3	3	1
N 2-3	1	4	2	3	3	1
N 2-4	1	4	2	3	3	1
N 2-5	1	4	2	3	3	1

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmanın birinci bölümünde, Çizelge 4.1’de verilen 2-[(8-hidroksikinolin-5-il)azo]benzo[*c*]sinnolin (HKAB), Pt mikroelektrotta susuz ortamda ve asılı cıva elektrotta sulu ortamda elektrokimyasal davranışı araştırıldı. HKAB maddesinin elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasını aydınlatmak amacı ile azobenzen (AZB) ve benzo[*c*]sinnolin (BCC) maddelerinin aynı elektrotlarda elektrokimyasal davranışları da incelendi. Platin mikroelektrotta, susuz ortam çözücüsü olarak dimetilsülfoksit (DMSO); asılı cıva elektrotta ise sulu ortam çözücüsü olarak hacimce % 50 DMSO-% 50 su içeren çözücüler kullanıldı. DMSO ortamında destek elektrolit olarak 0,10 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB) ve DMSO-su ortamında ise Britton-Robinson (BR) tamponu seçildi.

Çizelge 4.1 Elektrokimyasal davranışları incelenen maddelerin yapıları ve isimleri

Bileşiğin Adı	Bileşiğin Formülü	Kod
2-[(8-Hidroksikinolin-5 il) azo benzo[ <i>c</i> ] sinnolin]		HKAB
Azobenzen		AZB
Benzo[ <i>c</i> ]sinnolin		BCC

Çalışmanın ikinci bölümünde ise, HKAB’nin spektrofotometrik özellikleri incelendi ve bu maddenin Cu(II), Ni(II), Fe(III), Pb(II), Zn(II) ve Mn(II) katyonları ile oluşturduğu komplekslerden yararlanarak bu metal iyonlarını içeren karışımlarda çok değişkenli

kalibrasyon yöntemleri kullanılarak metal iyonlarının nicel tayininin yapılp yapılamayacağı araştırıldı.

#### **4.1 Dimetilsülfoksit Ortamında Pt Mikroelektrotta Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar**

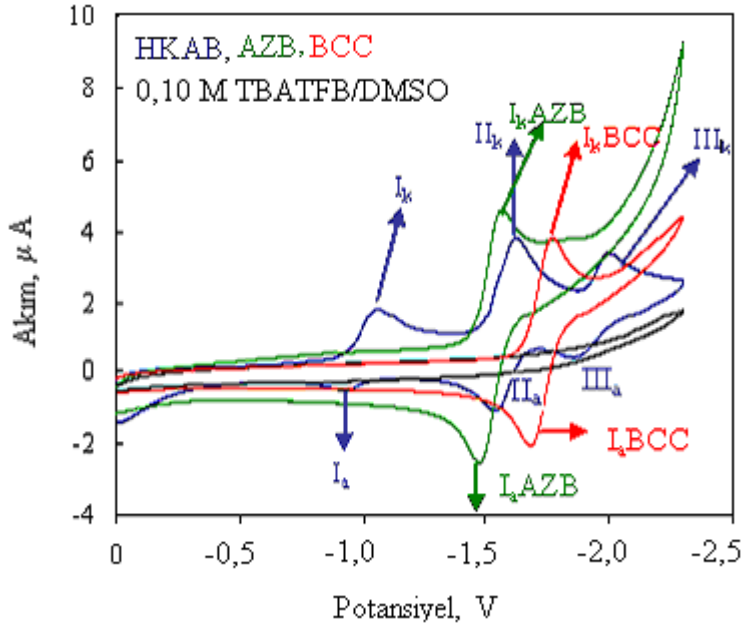
##### **4.1.1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları**

Çizelge 4.1’de verilen maddelerin elektrokimyasal davranışlarını incelemeyden önce, TBATFB/DMSO ortamı için potansiyel penceresi belirlemek amacıyla, 0,10 M TBATFB’ı içeren DMSO çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı alındı ve Şekil 4.1’de verildi. Şekil 4.1’den de görüleceği gibi, 0 ile -2,3 V aralığında çözücü sistemine ait herhangi bir indirgenme-yükseltgenme pikine rastlanmadı. Bu nedenle, çalışmaya uygun potansiyel penceresinin 0-(-2,3) V olarak seçilmesine karar verildi. Farklı derişimlerde hazırlanan madde çözeltilerinin voltamogramları,  $1,0 \times 10^{-3}$  M’den daha düşük derişimlerde incelemeye uygun piklerin elde edilemediğini gösterdi. Çizelge 4.1’deki maddelerin 0,10 M TBATFB/DMSO sistemindeki  $1,0 \times 10^{-3}$  M’lık çözeltilerinin, 0,1 V/s tarama hızında, 0-(-2,3) V potansiyel aralığında, Pt mikroelektrot kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları, Şekil 4.1’de çözücü sisteminin voltamogramı ile birlikte verildi.

Şekil 4.1’de elektrokimyasal davranışı incelenen maddelere ait voltamogramlar incelendiğinde, HKAB maddesine ait üç katodik pik ve üç anodik pik görülmektedir. Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektroduna karşı HKAB maddesi için gözlenen katodik pik potansiyelleri sırasıyla, -1,06 V, -1,62 V, -2,0 V, AZB için -1,57 V ve BCC için -1,77 V’tur. İncelenen maddelerin geri taramada oluşan anodik piklerin potansiyelleri ise sırasıyla, HKAB için -0,92 V, -1,54 V, -1,88 V; azobenzen için -1,48 V ve BCC için -1,69 V’tur. Çizelge 4.2’de her bir madde için elde edilen pik potansiyelleri verildi.

Şekil 4.1’de verilen anodik piklerin hangi katodik piklere ait olduğunu belirlemek amacıyla, her bir katodik pikten sonra geri tarama yapılarak dönüşümlü

voltamogramları alındı. HKAB için birinci katodik pik ( $I_k$ ) oluşumundan sonra geri tarama yapıldığında herhangi bir anodik pik gözlenmedi. İkinci katodik pikten ( $II_k$ ) sonra tarama yapıldığında ise  $II_a$  ile gösterilen anodik pik gözlendi. Üçüncü katodik pik oluşuktan sonra geri tarama yapıldığında ise  $II_a$ 'ya ilave olarak  $I_a$  ve  $III_a$  anodik pikleri görüldü.



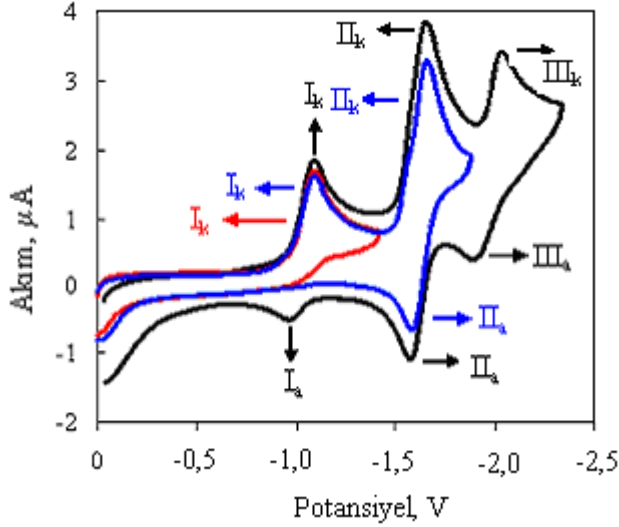
Şekil 4.1 HKAB, AZB ve BCC maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMSO sisteminde alınan dönüşümlü voltamogramları

( $C$ :  $1,0 \times 10^{-3}$  M;  $v$ : 0,1 V/s; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot; referans elektrot: Ag/Ag<sup>+</sup>)

Elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarının tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez olduğuna karar vermek için de bu voltamogramlardan yararlanabiliriz. Bu amaçla, HKAB maddesi için her bir indirgenme pikinden sonra geri tarama yapıldı. HKAB maddesinin ikinci indirgenme pikinden ( $II_k$ ) sonra geri tarama yapıldığında, voltamogramlarda  $II_a$ ; üçüncü indirgenme pikinden ( $III_k$ ) sonra geri tarama yapıldığında, ise  $III_a$  pikleri elde edildi. HKAB maddesine ait birinci indirgenme pikinden sonra yapılan geri taramada, anodik pik gözlenmemesi, maddeye ait voltamogramda gözlenen ilk anodik pikin birinci indirgenme pikiyle ilişkili olmadığını gösterdi. Şekil 4.2'te HKAB'ye ait voltamogramlar verildi. Voltamogramlardan görüldüğü gibi, birinci katodik pikten sonra yapılan geri taramada anodik pik gözlenmemesi, birinci anodik pikin en negatifte verilen potansiyelde maddenin



tamamen indirgenmesi sonucu oluşan ürüne ait olabileceğini ve bu nedenle de, birinci indirgenmenin tersinir olmadığını düşündürdü.



Şekil 4.2 HKAB maddesinin TBATFB/ DMSO sisteminde 0,1 V/s tarama hızında birinci, ikinci ve üçüncü indirgenme piklerinden sonra geri taramada alınan dönüşümlü voltamogramları

(C:  $1,0 \times 10^{-3}$  M; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot; referans elektrot: Ag/Ag<sup>+</sup>).

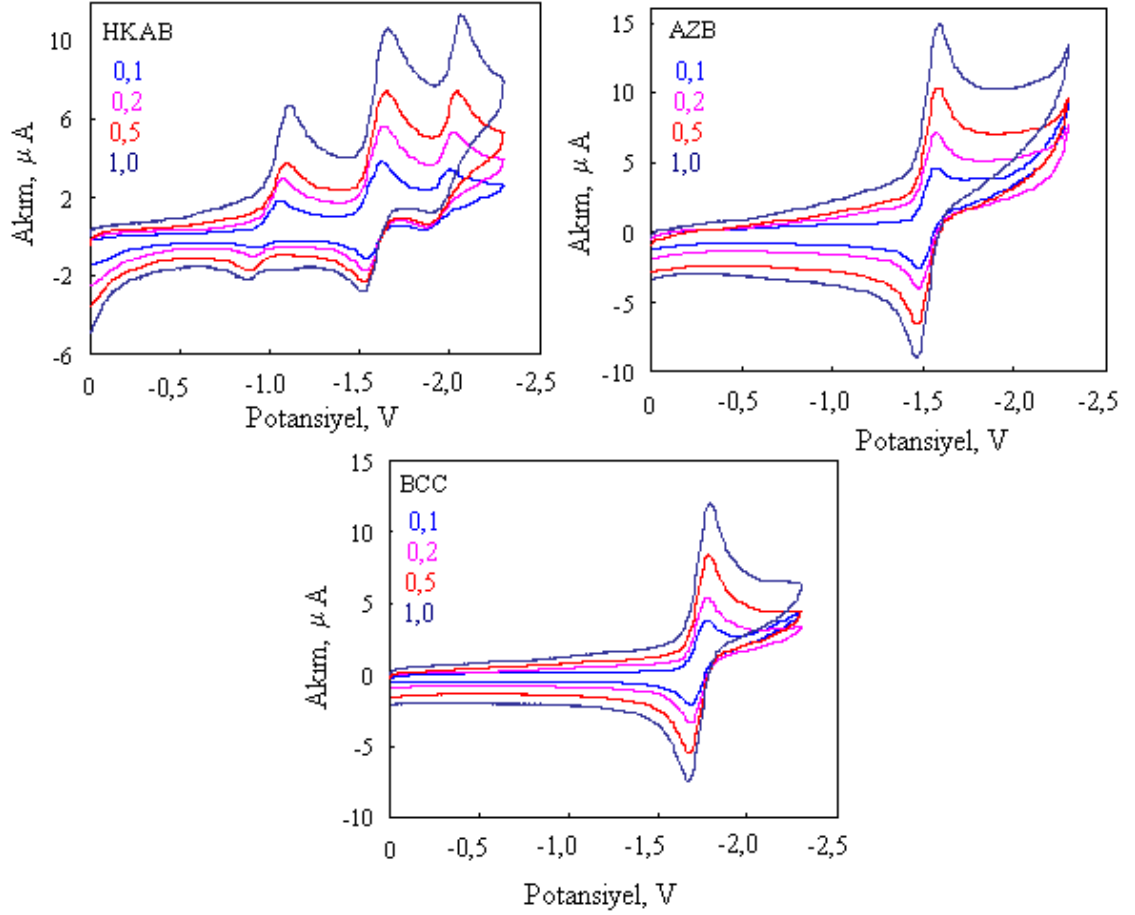
Ayrıca, farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen voltamogramlardan yararlanılarak da, bu düşüncemiz doğrulandı (Şekil 4.3). Şekil 4.3 ve Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi,  $1,0 \times 10^{-3}$  M HKAB, AZB ve BCC maddelerinin, 0,10 M TBATFB / DMSO sisteminde, Pt mikroelektrota, 0,01-50 V/s arasındaki farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarında, tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinin daha negatife kayması indirgenmenin tersinir olmadığını gösterdi.

$E_p^{k_2}$ 'lerin yüksek tarama hızlarında negatife kayması da (Çizelge 4.2) sistemin tersinmezliğinin bir göstergesidir (Nicholson and Shain 1964, Greef *et al.* 1990, Bard and Faulkner 2001). HKAB, AZB ve BCC'nin pik potansiyellerinin ve pik akımlarının tarama hızı ile değişimi Şekil 4.3'de verildi. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, yüksek tarama hızlarında pik potansiyellerinin daha negatif değerlere kayması sistemin tersinmezliğinin bir göstergesidir. Ayrıca, bu maddelere ait indirgenme reaksiyonlarının tersinir olmaması,  $i_p^k/v^{1/2}$  akım fonksiyonunun tarama hızıyla ( $v$ ) değişimi incelenerek de

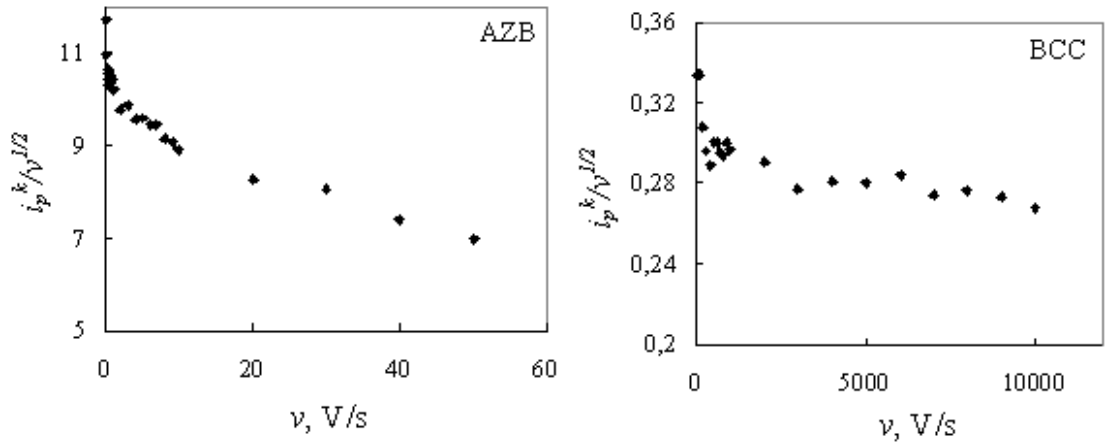
doğrulandı. (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5). Şekilden görüldüğü gibi, akım fonksiyonunun tarama hızıyla azalma göstererek değişmesi sistemin tersinir olmadığına bir göstergesidir.

Çizelge 4.2 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında, Pt mikroelektrotta,  $1,0 \times 10^{-3}$  M HKAB, AZB ve BCC maddelerinin dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına göre değişimi

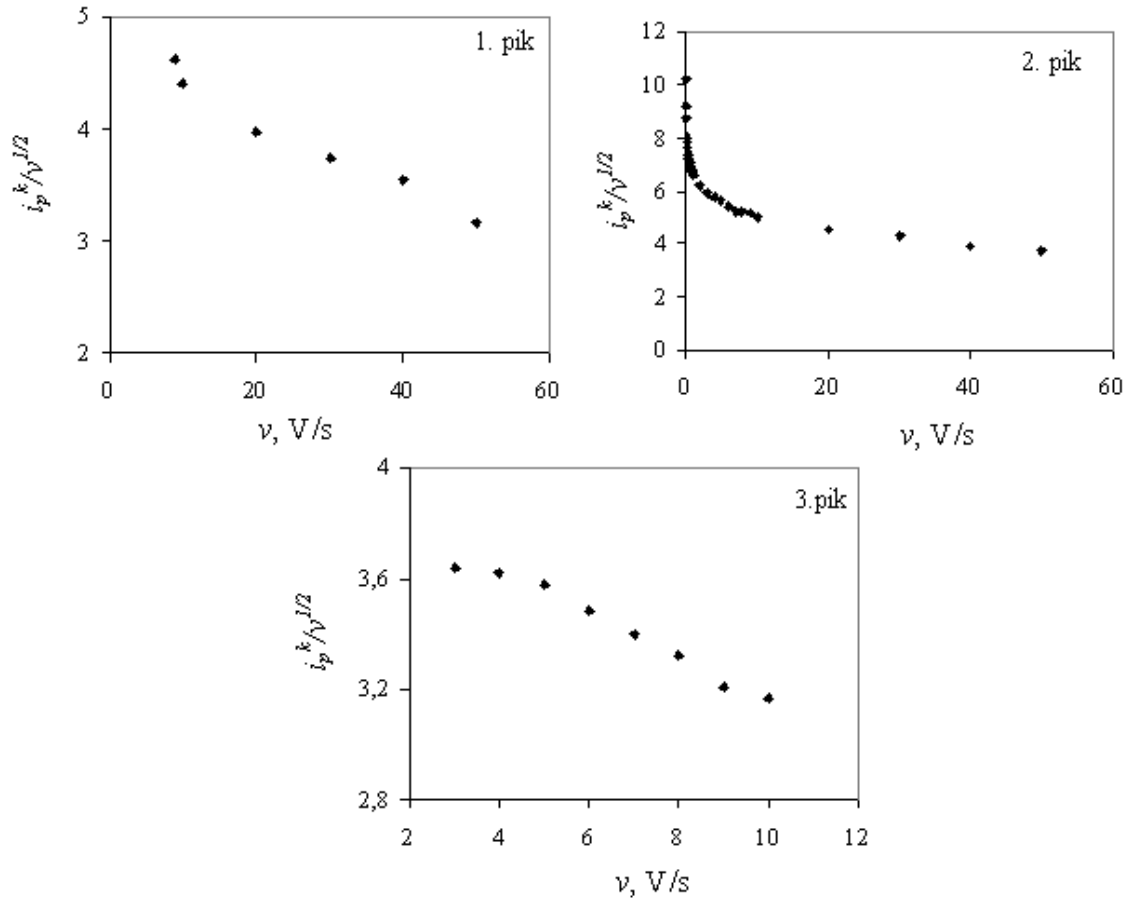
HKAB						
$\nu$ , V/s	$E_{p1}^k$ , V	$E_{p1}^a$ , V	$E_{p2}^k$ , V	$E_{p2}^a$ , V	$E_{p3}^k$ , V	$E_{p3}^a$ , V
0,1	-1,06		-1,62	-1,54	-2,00	-1,88
0,5	-1,09		-1,65	-1,52	-2,04	-1,92
1,0	-1,11		-1,65	-1,52	-2,06	
AZB						
$\nu$ , V/s	$E_{p1}^k$ , V	$E_{p1}^a$ , V	$E_{p2}^k$ , V	$E_{p2}^a$ , V	$E_{p3}^k$ , V	$E_{p3}^a$ , V
0,1	-1,57	-1,48				
0,5	-1,58	-1,47				
1,0	-1,58	-1,46				
BCC						
$\nu$ , V/s	$E_{p1}^k$ , V	$E_{p1}^a$ , V	$E_{p2}^k$ , V	$E_{p2}^a$ , V	$E_{p3}^k$ , V	$E_{p3}^a$ , V
0,1	-1,77	-1,69				
0,5	-1,78	-1,68				
1,0	-1,78	-1,67				



Şekil 4.3 HKAB, AZB ve BCC maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMSO isteminde 100; 200; 500; 1000 mV/s'lik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları. (C:  $1,0 \times 10^{-3}$  M; çalışma elektrotu: Pt mikroelektrot; referans elektrot: Ag/ Ag<sup>+</sup>)



Şekil 4.4 AZB ve BCC maddelerine ait  $i_p^k/v^{1/2}$  akım fonksiyonunun tarama hızıyla ( $v$ ) değişimi



Şekil 4.5 HKAB maddesine ait  $i_p^k/v^{1/2}$  akım fonksiyonunun tarama hızıyla ( $v$ ) değişimi

#### 4.1.1.1 Piklerin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi

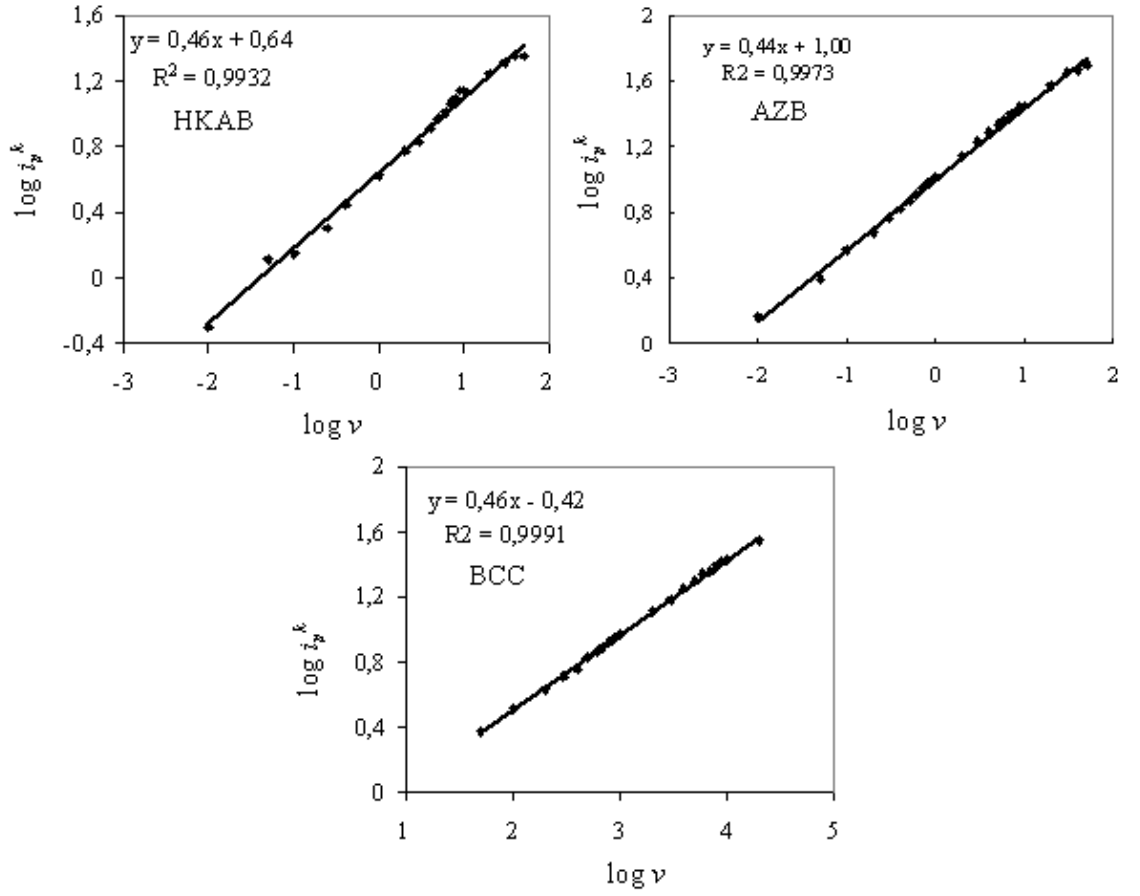
İncelenen maddelerin dönüşümlü voltamogramlarının tekrarlanabilir olup olmadığının anlaşılması, aynı çözeltilerde aynı günde ard arda ve farklı günlerde hazırlanan çözeltilerde alınan voltamogramların karşılaştırılmasıyla belirlendi. Bu amaçla, HKAB maddesinin 0,10 M TBATFB / DMSO ortamında her taramadan önce 10 dakika argon gazı geçirildiği takdirde piklerin tekrarlanabilir olduğu gözlemlendi.

#### 4.1.1.2 Maddelerin adsorpsiyon özellikleri

Büyük moleküllü organik maddelerin önemli bir kısmı, elektrot yüzeyine adsorbe olur ve bu moleküllerin elektrot yüzeyine adsorbe olması elektrot reaksiyonlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Çeşitli voltametrik teknikler için geliştirilmiş olan difüzyon

eşitlikleri ise, adsorpsiyon olayı söz konusu olduğunda geçerli olmaz. Bu nedenle, maddelerin, elektrot yüzeyine adsorplanıp adsorplanmadığının belirlenmesi gerekir. Bu amaçla kullanılan en önemli elektrokimyasal yöntemlerden biri, dönüşümlü voltametridir. İncelenen maddelerin elektrot yüzeyine kuvvetli adsorplandığını anlamanın en kolay yolu, indirgenme pikinden daha negatif veya daha pozitif potansiyellerde farklı bir pikin gözlenmesidir. İncelenen maddelerin hiçbirinin dönüşümlü voltamogramlarında bir ön pik veya arka pike rastlanmaması elektrot reaksiyonunda kuvvetli adsorpsiyon olayının önemli olmadığını gösterdi. Ayrıca, adsorpsiyonun olup olmadığı, incelenen maddelerin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak pik akımlarının tarama hızıyla değişiminden yararlanılarak da incelendi. Bu amaçla,  $\log i_p^k$ - $\log v$  grafikleri çizildi. Bilindiği gibi, difüzyon diklate alınarak türetilen ve dönüşümlü voltamogramdaki pik akımını veren Randless-Sevcik eşitliğinden,  $\log i_p^k$  ve  $\log v$  arasında, eğimi 0,5 olan bir doğru elde edilir. Maddenin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu söz konusu ise, bu bağıntıdan ve dolayısıyla 0,5'den sapmalar meydana gelir ve genellikle bu durumda grafiklerin eğimi 0,5'den büyük olur (Bard and Faulkner 2001). İncelenen maddeler için elde edilen  $\log i_p^k$ - $\log v$  grafiklerinin eğimlerinin 0,5'den büyük olmaması da maddelerin elektrot yüzeyine zayıf da olsa adsorbe olmadıklarını gösterdi (Şekil 4.6).

Ayrıca, adsorpsiyonun hem nicel hem de nitel olarak incelenmesini sağlayan bir başka elektrokimyasal yöntem de kronokulometridir (Anson 1966). Bu amaçla, maddelerin indirgenme pik potansiyelleri için belirlenen aralıklarda destek elektrolit çözeltisine de kronokulometri uygulandı. Hem maddeler hem de destek elektrolit çözeltisi için Anson grafikleri ( $Q-t^{1/2}$ ) elde edildi. Bu grafiklerin kesim noktalarından elde edilen  $Q$  değerlerinin aynı mertebede olması ve bunlardan yararlanılarak Eşitlik 3.1'e göre hesaplanan adsorplanan madde miktarı ( $\Gamma$ ) değerlerinin çok küçük olması, nicel olarak da HKAB maddesinin Pt elektrot yüzeyine adsorplanmadığının bir göstergesidir. Çizelge 4.3'te HKAB maddesi için üç farklı deneyden elde edilen  $Q-t^{1/2}$  grafiklerinin kesim noktaları ve hesaplanan  $\Gamma$  değerleri görülmektedir.



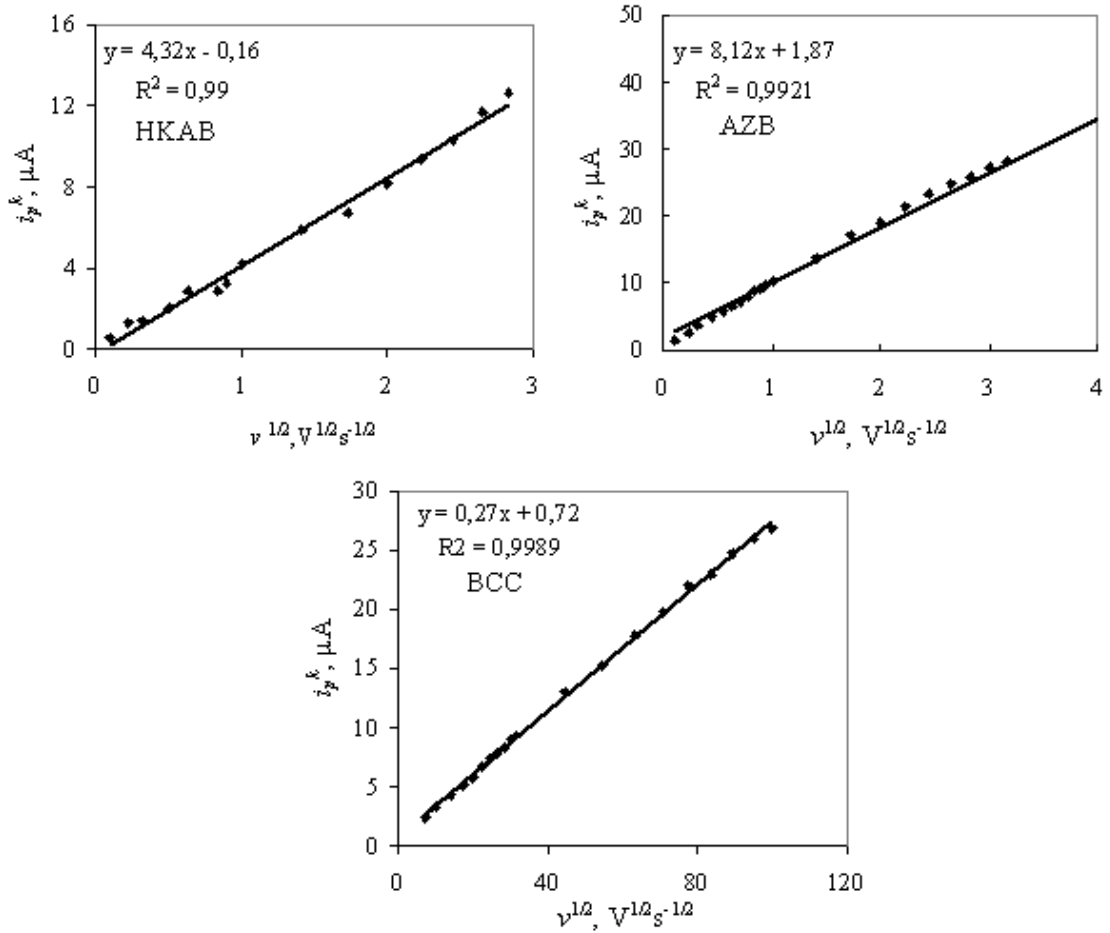
Şekil 4.6 HKAB, AZB ve BCC'ye ait Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen  $\log i_p^k$ -  $\log \nu$  grafiği (C:  $1,0 \times 10^{-3}$  M)

Çizelge 4.3  $1,0 \times 10^{-3}$  M HKAB maddesinin Pt mikroelektrotta CC tekniği kullanılarak elde edilen adsorpsiyon parametreleri\*

Madde	$Q_{t=0}$ (C)	$Q_{dl}$ (C)	$Q_{Ads}$ (C)	$\Gamma$ (mol/cm <sup>2</sup> )
HKAB	$4,55 \times 10^{-8}$	$2,65 \times 10^{-8}$	$1,90 \times 10^{-8}$	$9,89 \times 10^{-12}$
	$\pm 1,48 \times 10^{-8}$	$\pm 6,22 \times 10^{-9}$	$\pm 8,56 \times 10^{-9}$	$\pm 6,40 \times 10^{-12}$

- Veriler üç deneyin ortalaması olup  $\pm$  değerleri standart sapmaları göstermektedir.

Ayrıca, incelenen maddelerin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından yararlanarak  $i_p^k - v^{1/2}$  grafiği çizildi (Şekil 4.7). Grafiğin doğrusal olması elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Bard and Faulkner 2001, Lund 2001, Wang 2000).



Şekil 4.7 HKAB, AZB ve BCC maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen  $i_p^k - v^{1/2}$  grafiği ( $C:1,0 \times 10^{-3} M$ )

#### 4.1.2 Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları ( $n$ ), difüzyon katsayıları ( $D$ ) ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri ( $k_s$ )

İncelenen maddelerin elektrot reaksiyonunda difüzyon katsayıları Bölüm 3.2.15’de, aktarılan elektron sayıları Bölüm 3.2.16’da ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız

sabitleri Bölüm 3.2.17’de anlatıldığı gibi hesaplandı. Elde edilen veriler Çizelge 4.4’te verildi.

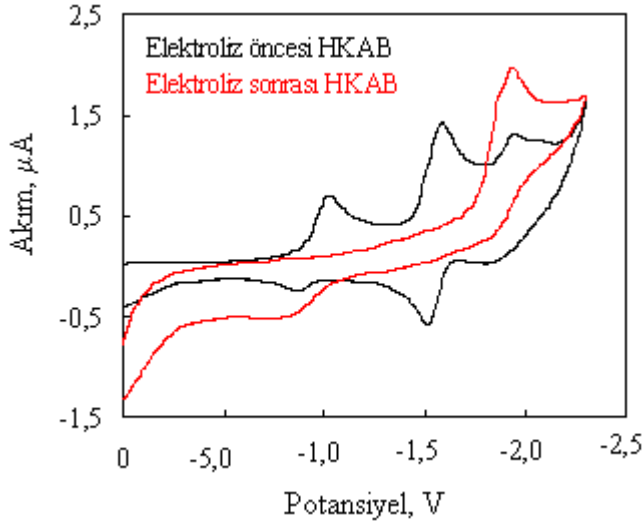
#### **4.1.2.1 Aktarılan elektron sayılarının (*n*) sabit potansiyelli kulometriyle (BE) bulunması**

Bir maddenin elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasını belirlemede kullanılan en önemli deneysel veri, her bir indirgenme basamağında aktarılan elektron sayıdır. Bu amaçla kullanılan çeşitli elektrokimyasal yöntemler mevcuttur. Bunlardan biri, sabit potansiyelli kulometri yöntemidir. Bu yöntemler kullanılarak incelenen bütün maddelere ait aktarılan elektron sayılarını bulmak için gerekli potansiyelleri belirlemek amacıyla, Şekil 4.1’de verilen voltamogramlardan yararlanıldı.

Bulk elektrolizin yapılacağı uygun potansiyel değeri, pikin tamamlandığı ve yeni bir pikin gözlenmediği bölgeden seçildi. Şekil 3.3’te belirtilen düzenek kullanılarak ve gerekli elektrotlar yerleştirilerek üçlü elektrot sistemi kuruldu. Her bir madde için tartılan miktarlar kaydedilerek hazırlanan 75,0 mL’lik çözeltilere bir manyet kondu. Sistemden 10 dakika argon gazı geçirildikten sonra deney boyunca karıştırılan çözeltilerdeki renk değişimleri gözlemlendi. Hem her pik için uygun potansiyel değeri verilerek ayrı ayrı; hem de toplam elektron sayısını bulmak için en negatif potansiyel değeri kullanılarak bulk elektroliz yapıldı. Elektroliz, tüm maddeler için yaklaşık 1 saat içinde tamamlandı. Bu süre içerisinde renk değişiminin tamamlandığı andaki elektrik yükünden yararlanılarak,  $Q = nFN$  eşitliğine göre aktarılan elektron sayıları hesaplandı ve bu değerler Çizelge 4.4’te verildi. HKAB maddesine ait ilk pik için yapılan bulk elektroliz sırasında başlangıçta turuncu olan çözelti renginin elektrolizin başlamasında kısa bir süre sonra yeşile döndüğü gözlemlendi. Rengin zamanla değişerek mavi olduğu gözlemlendi. Elektrolizin ileri aşamalarında çözeltinin mavi rengi koyulaştı. İkinci pikin elektrolizi sırasında renk koyu maviden önce yeşile, sonra turkuaz rengine döndü.



Bu renk değişimi sonucu elektrolizin tamamlanıp tamamlanmadığını belirlemek amacıyla, elektrolizden önce ve elektrolizden sonra voltamogramlar alındı. Elektroliz sonrası Şekil 4.8’de görülen piklerin kaybolması elektrolizin tamamlandığını gösterdi.



Şekil 4.8 HKAB maddesinin -2,30 V’a kadar yapılan bulk elektroliz sonrasında alınan dönüşümlü voltamogramı:

Çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot;  $v$ : 0,1 V/s

#### 4.1.2.2 Aktarılan elektron sayılarının ( $n$ ) ultramikro Pt elektrot kullanılarak bulunması

Bulk elektroliz ile bulunan değerleri desteklemek için, ultramikro Pt elektrot kullanılarak da aktarılan elektron sayıları belirlendi.

Elektrokimyasal olarak incelenen maddelerin Pt mikroelektrot yüzeyindeki indirgenme reaksiyonlarında aktarılan elektron sayısının ( $n$ ) Baranski yöntemine göre hesaplanmasında, maddelerin ve standart referans madde olarak kullanılan ferrosenin derişiminin  $1,0 \times 10^{-3}$  M olduğu çözeltilerde çalışıldı. Hesaplamalarda kullanılmak üzere sınır akımı değerlerinin elde edilmesi için, ultramikro Pt elektrotta dönüşümlü voltametri deneyleri Bölüm 3.2.11’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirildi. Cottrell eğimleri de kronoamperometri deneylerinden elde edildi ve Eşitlik 3.3’de (Bölüm 3.2.12) yerine kondu. Bu deneylerde, sınır akımı değerlerini elde etmek için maddelerin ve ferrosenin indirgenme pik potansiyelleri kullanılarak, üç farklı tarama

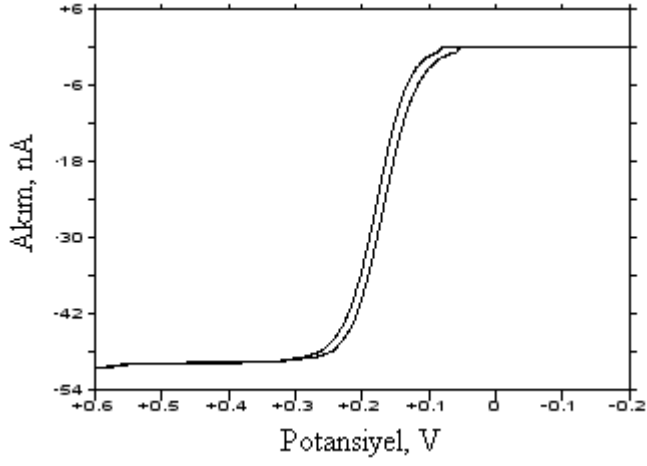
hızında hem dönüşümlü hem de doğrusal taramalı voltamogramları alındı. Standart referans madde olarak kullanılan ferrosenin ve incelenen maddelerin  $1,0 \times 10^{-3}$  M'lık çözeltilerinin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramları aşağıda verildi (Şekil 4.9 - 4.12).

Ultramikro Pt elektrotla çalışılırken, tarama hızları 3 mV/s olarak seçildi. Deneylerde, HKAB maddesine ait üç pikin, AZB ve BCC'ye ait birer pikin sınır akımının elde edilmesini sağlayan çalışma aralığında voltamogramları alındı. Bu voltamogramlardan elde edilen en az üç sınır akımının ortalaması alınarak hesaplamalarda kullanıldı.

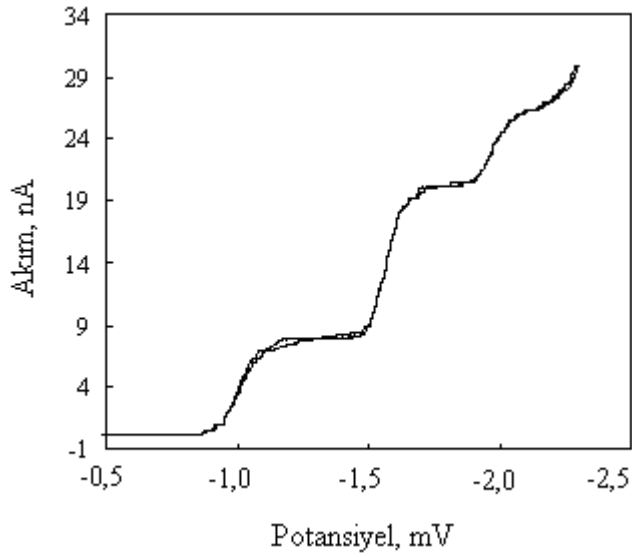
İncelenen maddeler için, UME dönüşümlü voltametri tekniğiyle hesaplanan aktarılan elektron sayılarının, bulk elektroliz ile elde edilenlerle uyumlu olduğu görüldü (Çizelge 4.4). HKAB maddesinin her bir indirgenme basamağında bir elektron olmak üzere aktarılan toplam elektron sayısının 3, AZB ve BCC için birer elektron olarak belirlendi.

#### **4.1.2.3 Maddelerin difüzyon katsayılarının ( $D$ ) bulunması**

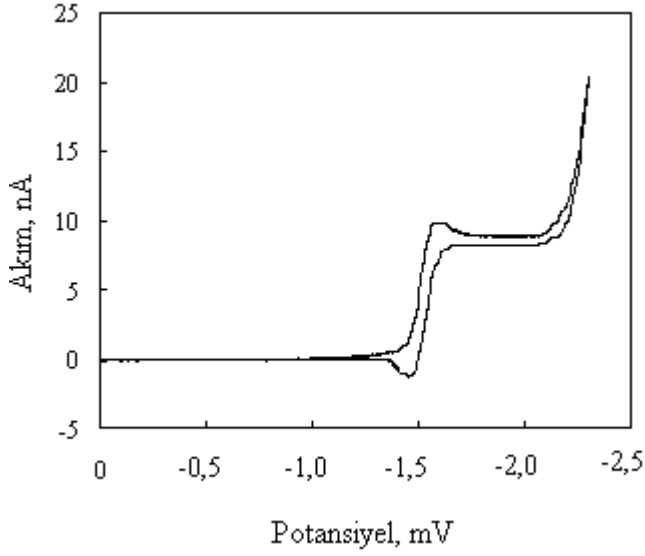
İncelenen maddeler için difüzyon katsayıları ( $D$ ) hesaplanırken Bölüm 3.2.15'de de anlatıldığı gibi, kronoamperometri ve ultramikroelektrot yardımıyla dönüşümlü voltametri deneyleri yapıldı. Bu deneyler, standart referans madde olarak ferrosenin  $1,0 \times 10^{-3}$  M'lık çözeltilerine de uygulandı. Kronoamperometri deneylerinden, hem maddeler hem de ferrosen için elde edilen  $i-t^{-1/2}$  grafiklerinin eğimleri ve korelasyon katsayıları kaydedildi. Ultramikro Pt elektrot yardımıyla dönüşümlü voltametri deneylerinden de hem maddeler hem de ferrosen için elde edilen sınır akımı değerleri bulundu. Bu veriler, Baranski ve arkadaşlarının geliştirmiş olduğu eşitlikte Bölüm 3.2.15'de anlatıldığı gibi eşitlikte yerine konarak difüzyon katsayıları hesaplandı. Hesaplamalarda, sınır akımı değerleri ve Cottrell eğimlerinin ortalaması kullanıldı. Çizelgelerden görüldüğü gibi, her bir madde için elde edilen difüzyon katsayıları aynı mertebede olup organik moleküller için belirtilen değerlerde olduğu söylenebilir (Meites 1965).



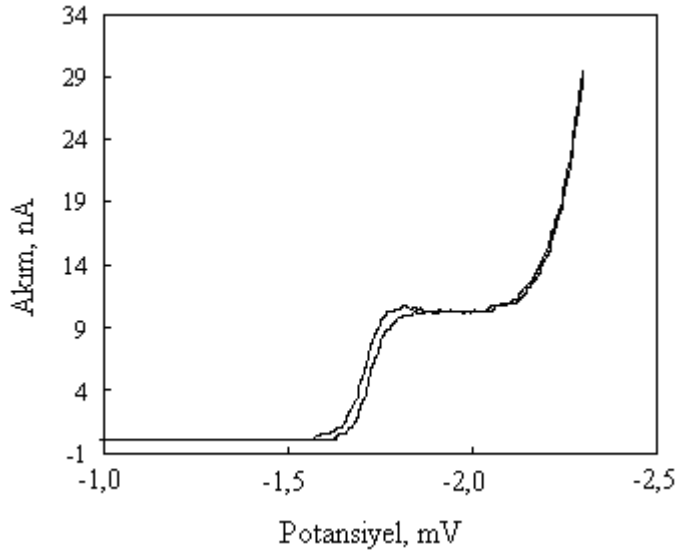
Şekil 4.9 Ferrosenin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı  
(C:  $1,0 \times 10^{-3}$  M, v: 3 mV/s).



Şekil 4.10 HKAB'nin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen CV voltamogramı  
(C:  $1,0 \times 10^{-3}$  M, v: 3 mV/s).



Şekil 4.11 AZB'nin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen CV voltamogramı ( $C: 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $v: 3 \text{ mV/s}$ ).

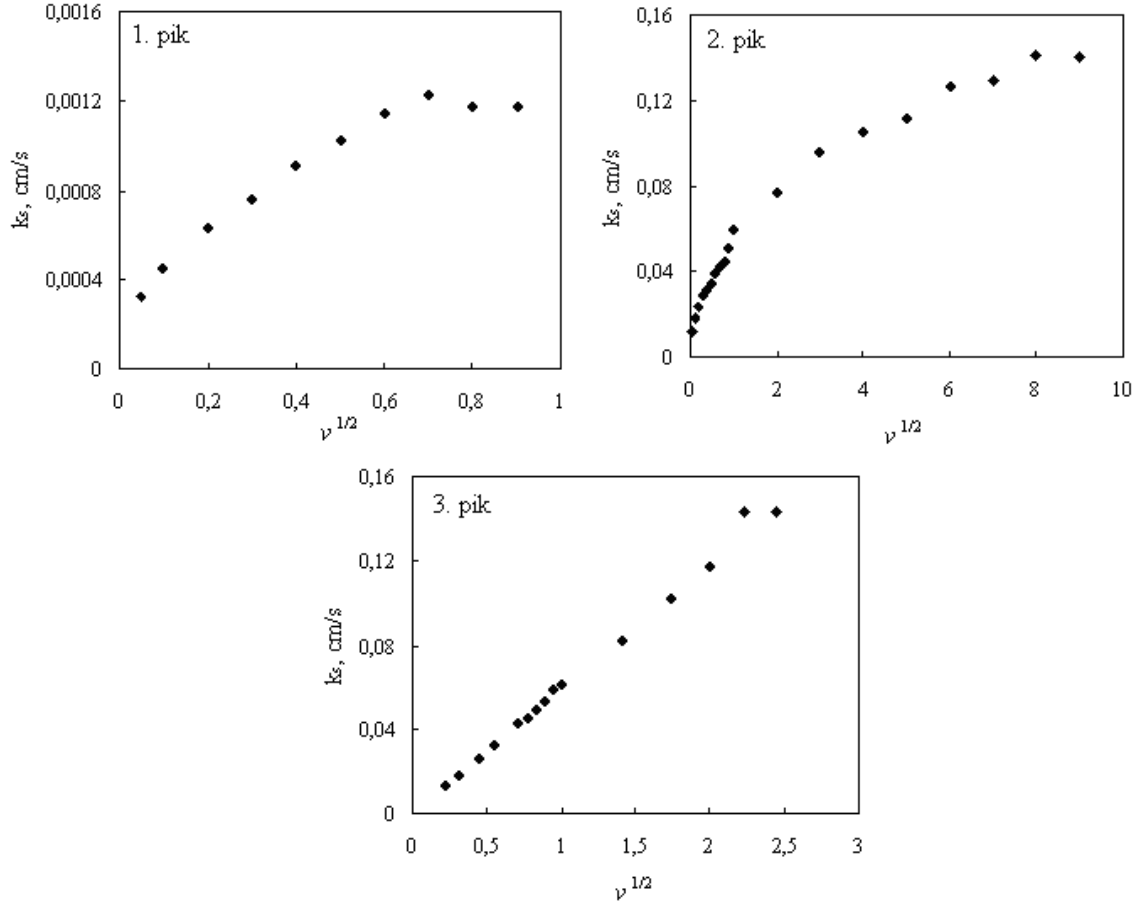


Şekil 4.12 BCC'nin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen CV voltamogramı ( $C: 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $v: 3 \text{ mV/s}$ ).

#### 4.1.2.4 Standart heterojen hız sabitlerinin ( $k_s$ ) bulunması

Literatürde standart heterojen hız sabiti değerlerine bakılarak elektrot reaksiyonlarının tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez olduğuna karar vermek mümkündür. Tersinir reaksiyonlar için standart heterojen hız sabitinin  $0,23 \nu^{1/2} \text{ cm/s}$ 'den büyük veya bu

değere eşit, yarı-tersinir reaksiyonlar için  $0,23 v^{1/2} \geq k_s \geq 0,004 v^{1/2}$  cm/s aralığında bir değerde ve tersinmez reaksiyonlar için  $0,004 v^{1/2}$ 'den küçük olduğu belirtilmektedir (Lund 2001). Klingler-Kochi tekniğine göre hesaplanan  $k_s$  değerleri, tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirildi ve yüksek tarama hızlarında  $k_s$ 'in tarama hızından bağımsız olan değerlerinin ortalaması alınarak standart heterojen hız sabiti hesaplandı (Çizelge 4.4). Şekil 4.13'de HKAB'nin üç pikine ait elde edilen  $k_s$ -  $v^{1/2}$  eğrisi verildi. HKAB'nin ilk pikine ait  $k_s$  değerinin,  $4,0 \times 10^{-3}$ 'den küçük olması ilk indirgenmenin tersinmezliğinin, HKAB'nin ikinci ve üçüncü indirgenmesi ile AZB ve BCC'nin indirgenmelerine ait  $k_s$  değerlerinin  $0,23 v^{1/2} \geq k_s \geq 0,004 v^{1/2}$  cm/s aralığında olması ise buradaki indirgenmelerin yarı tersinir olduğunun göstergesidir (Lund 2001).



Şekil 4.13 HKAB'nin indirgenme piklerinin heterojen hız sabitinin ( $k_s$ )  $v^{1/2}$  ile değişimi

Çizelge 4.4 DMSO’te 0,10 M TBATFB ortamında çalışılan maddelerin aktarılan elektron sayıları, difüzyon katsayıları ve heterojen hız sabitleri.\*

Madde	Mol başına aktarılan elektron sayısı ( $n$ )						Difüzyon katsayısı ( $D$ ), $cm^2 / s; D \pm ts / \sqrt{N}$	Standart hız sabiti ( $k_s$ ), $cm / s; k_s \pm ts / \sqrt{N}$		
	UME			BE				1. pik	2. pik	3. pik
	1. pik	2. pik	3. pik	1. pik	2. pik	3. pik				
<b>HKAB</b>	1,09 $\pm 0,22^*$	0,89 $\pm 0,18^*$	1,02 $\pm 0,27^*$	0,8 $\pm 0,14^*$	1,26	1,01 $\pm 0,30^*$	$3,80 \times 10^{-6}$ $\pm 1,31 \times 10^{-6*}$	$0,00118 \pm$ $3,239 \times 10^{-5*}$	0,1410 $\pm 7,06 \times 10^{-4*}$	0,1430 $\pm 7,91 \times 10^{-5*}$
<b>AZB</b>	0,81 $\pm 0,03^*$			0,54			$9,89 \times 10^{-6}$ $\pm 0,82 \times 10^{-6*}$	0,0322 $\pm 3,09 \times 10^{-4*}$		
<b>BCC</b>	0,82 $\pm 0,05^*$			0,84			$10,8 \times 10^{-6}$ $\pm 1,41 \times 10^{-6*}$	0,1262 $\pm 9,95 \times 10^{-4*}$		
<b>Ferrosen</b>	1,00			1,00			$1,12 \times 10^{-5}$ $\pm 4,69 \times 10^{-7*}$			

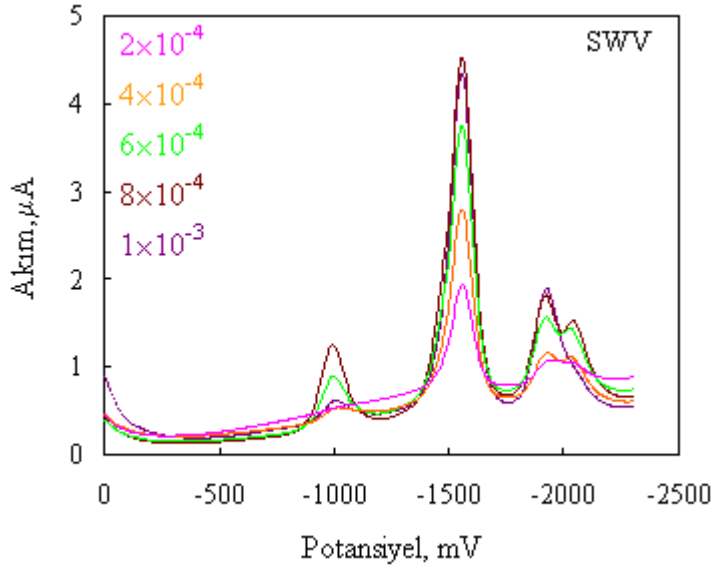
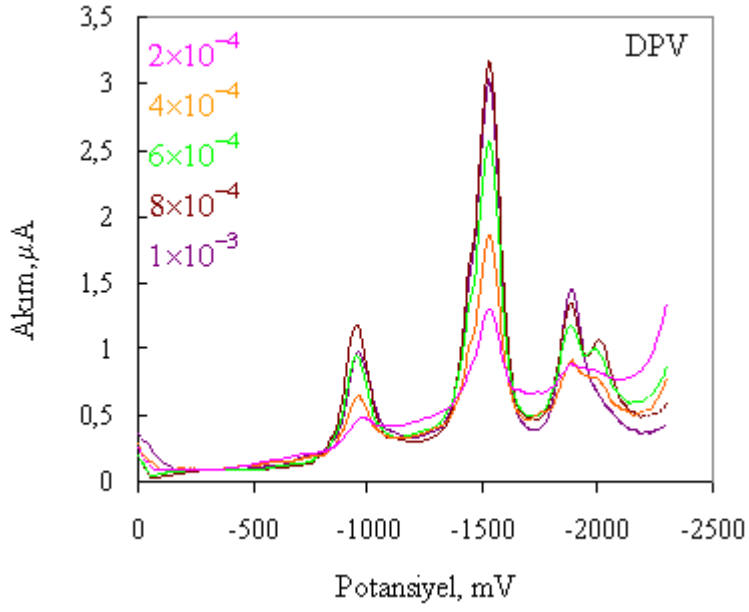
\* Sonuçlar üç deneyin ortalamasıdır.

### 4.1.3 Derişim alışması

İncelenen HKAB bileşiğinin nicel tayininin yapılıp yapılamayacağını araştırmak amacıyla, 0,10 M TBATFB'ın destek elektrolit olarak kullanıldığı DMSO ortamında hazırlanan  $1,0 \times 10^{-3}$  M;  $8,0 \times 10^{-4}$  M;  $6,0 \times 10^{-4}$  M;  $4,0 \times 10^{-4}$  M;  $2,0 \times 10^{-4}$  M derişimli çözeltilerinin kare dalga ve diferansiyel puls voltamogramlarından yararlanıldı (şekil 4.14).

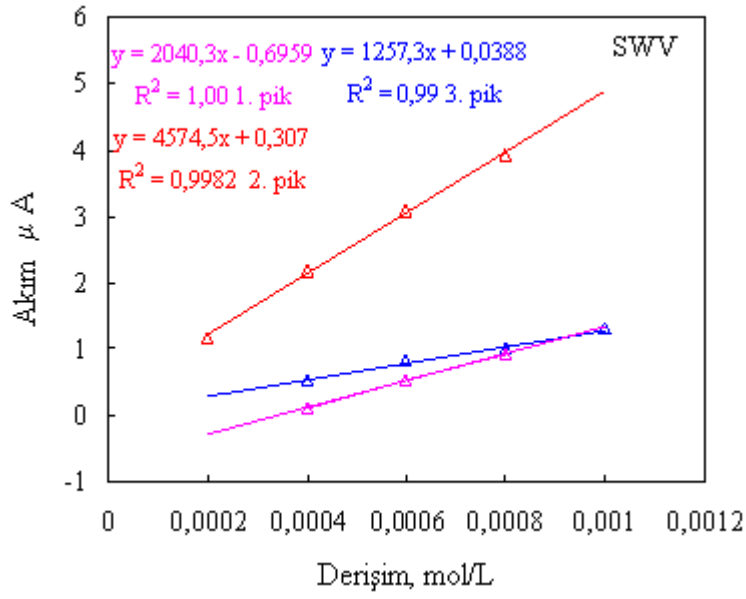
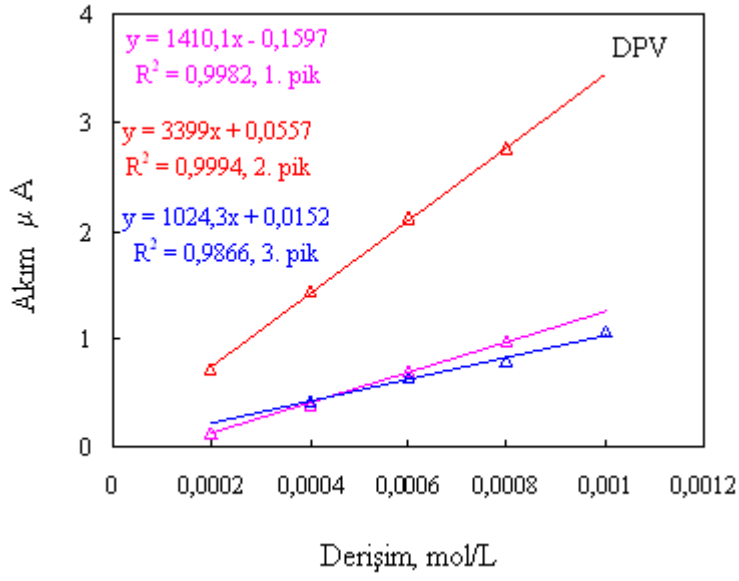
Derişim alışmaları pek çok kez tekrarlandı. Ancak,  $2,0 \times 10^{-4}$  M' dan daha seyreltik çözeltelerde piklerin kaybolduğu gözlendi. Bu maddelerle yapılabilecek tayinlerde kullanmak üzere doğrusal çalışma aralığının bulunması için akımla derişim arasındaki ilişkiyi veren kalibrasyon eğrileri çizildi (şekil 4.15). şekil 4.15'de görüldüğu gibi, akımla derişim arasında doğru orantılı bir ilişki bulundu. Gözlemlerimiz, bu maddenin, Pt mikroelettrot kullanılarak 0,10 M TBATFB/DMSO sisteminde belirlenen derişim aralığında tayin edilebileceğini gösterdi.

şekil 4.15 incelendiğinde 2. pikin akımları kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiğinin duyarlılığının, diğer iki pikin akımları kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiklerinin duyarlılığına göre oldukça yüksek olduğu görüldü. Bu nedenle, bu madde ileride çeşitli amaçlarla kullanılırsa, nicel tayin için 2. indirgenme pikinden yararlanılmasının daha uygun olacağı söylenebilir.



Şekil 4.14 HKAB'nin TBATFB/ DMSO sisteminde hazırlanan  $1,0 \times 10^{-3}$  M,  $8,0 \times 10^{-4}$  M,  $6,0 \times 10^{-4}$  M,  $4,0 \times 10^{-4}$  M,  $2,0 \times 10^{-4}$  M çözeltilerinin derişim çalışmasına ait diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramları (Çalışma elektrotu: Pt mikroeletrot, referans elektrot: Ag/Ag<sup>+</sup>).



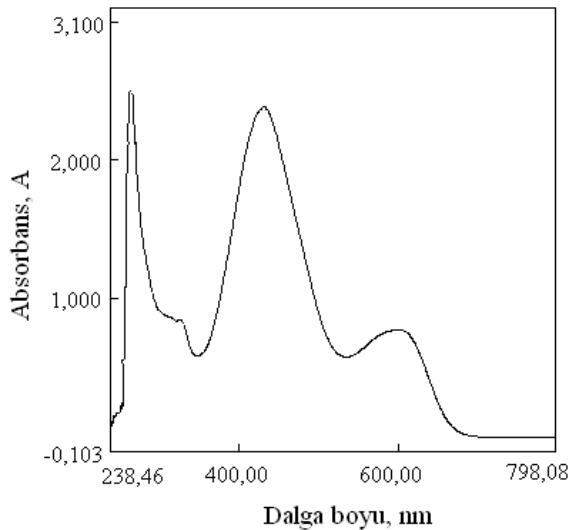


Şekil 4.15 TBATFB/DMSO ortamında hazırlanan HKAB'ye ait diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarıyla elde edilen kalibrasyon grafiği (Çalışma elektrotu: Pt mikroelettrot, refeans elektrot: Ag/Ag<sup>+</sup>).

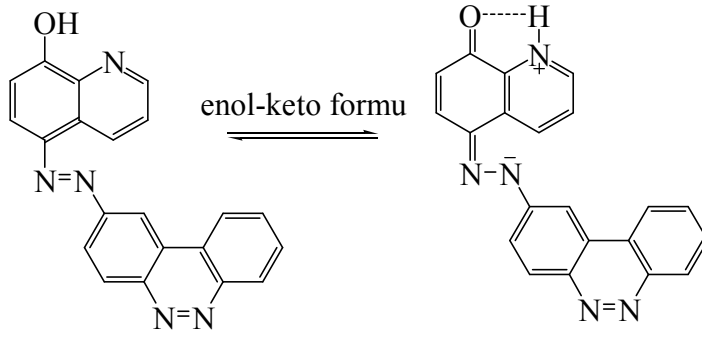
#### 4.1.4 Pt mikroelettrotta susuz ortamda HKAB'nin olası birinci indirgenmeye ait elektrot reaksiyon mekanizması ile ilgili çalışmalar

##### 4.1.4.1 UV çalışmaları

HKAB'nin yapısında 8-hidroksikinolinin bulunması molekülün farklı tautomerik formlarının oluşmasını mümkün kılmaktadır. Maddenin DMSO ortamında  $1,0 \times 10^{-3}$  M lik çözeltisi hazırlanırken çözücü ilavesi ile birlikte çözeltinin renginde değişimler gözlemlendi. Bu gözlemler doğrultusunda maddenin DMSO ortamında farklı tautomerik formlarda olabileceği düşünüldü. Bu amaçla DMSO'da hazırlanan çözeltinin 200-800 nm dalga boyu aralığında UV/görünür bölge spektrumu alındı (Şekil 4.16). Şekil 4.16'dan da görüldüğü gibi, 430 nm ve 609 nm dalga boylarında iki maksimuma rastlandı. UV/görünür bölge spektrumunda birbirine yakın arda arda iki maksimumun gözlenmesi maddenin tek bir formda olmadığını, farklı tautomerik formlarda olabileceğini gösterdi ( Ünver vd. 2003, Panca *et al.* 2006, Hihara *et al.* 2007, Loghmani *et al.* 2008, Saylam vd. 2008). Olası tautomerik formlar Şekil 4.17'de verildi. Ayrıca HKAB maddesinin 8-hidroksikinolin grubunun hem molekül içi (fenolik OH), hem de çözücü molekülleri ile hidrojen bağı yapması indirgenmeyi kolaylaştıracak şekilde etki eder.



Şekil 4.16 HKAB'nin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında UV/görünür bölge spektrumu



Şekil 4.17 HKAB'nin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında tautomerik formları

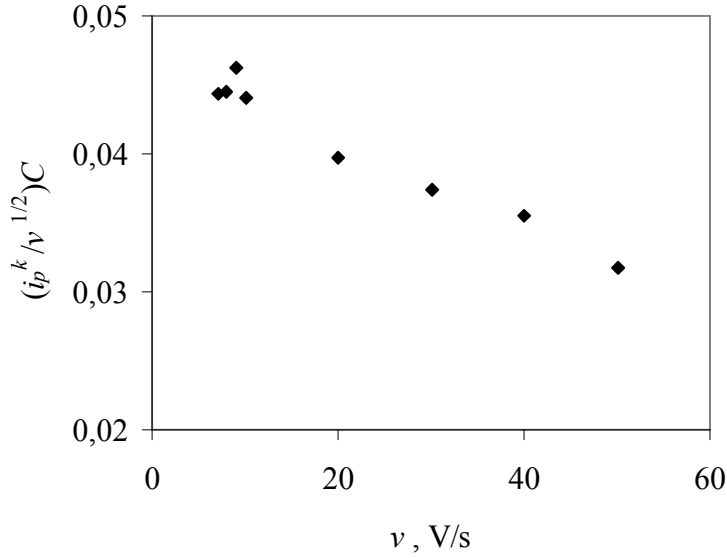
#### 4.1.4.2 ESR çalışmaları

Bölüm 3.2.14'de anlatıldığı gibi, yapılan bulk elektroliz sonunda her bir pikinin 1 elektronluk indirgenmeye ait olduğu görüldü. Aktarılan elektron sayısına göre radikal oluşabileceği düşünüldü ve her bir indirgenme için yapılan bulk elektroliz deneyinden sonra oluşan çözeltilerin ESR spektrumları kaydedildi. Birinci indirgenme basamağından sonra kaydedilen ESR spektrumunda radikal oluşumunu gösteren bir sinyale rastlanmadı. Bu sonuç, birinci indirgenmeden sonra oluşan radikalın kararsız ve homojen kimyasal reaksiyona girme eğiliminde olduğunu göstermektedir.

#### 4.1.4.3 Dönüşümlü voltametri çalışmaları

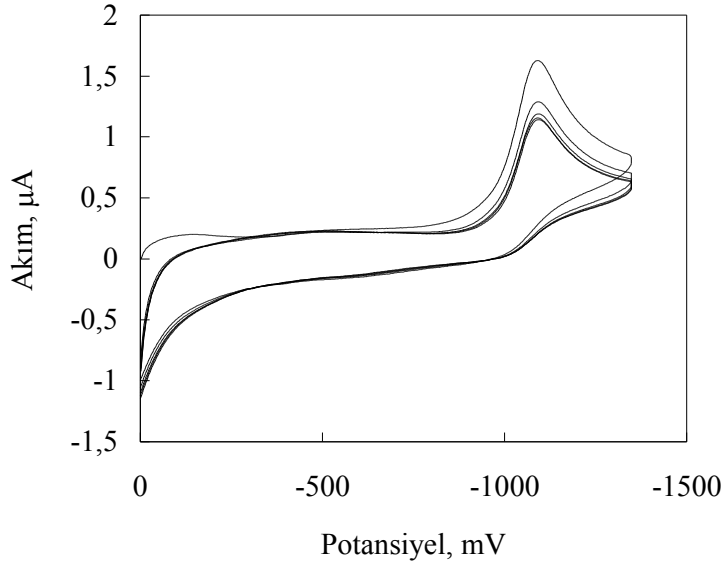
Elektron aktarım basamağından sonra homojen bir kimyasal reaksiyonun olup olmadığının ispatlanması için, EC mekanizmasının kriterlerinden biri olan tarama hızı artarken akım fonksiyonunun  $(i_p/v^{1/2})C-v$  azalması kriteri incelendi (Nicholson and Shain 1964, Bard and Faulkner 2001). Şekil 4.18'de HKAB'nin birinci indirgenmesine ait akım fonksiyon grafiği verildi.  $(i_p/v^{1/2})$ 'nin tarama hızına karşı çizilen grafikten görüldüğü gibi, akım fonksiyonu, tarama hızındaki artış ile azalmaktadır. Bu azalmanın eğilimi de logaritmiktir. Bu da birinci indirgenmeden sonra bir kimyasal basamağın olabileceğini gösterdi. Gerçekleşen homojen kimyasal reaksiyonların dimerizasyon ya da polimerizasyon olması beklenmektedir. Dimerizasyon daha çok radikalik ürünlerin oluştuğu susuz ortamlarda gerçekleşmektedir (Isse 1997). Buna göre, birinci indirgenmeden sonra oluşan

kimyasal reaksiyonun, iki radikalın birleşerek dimer oluşturması şeklinde olabileceği düşünüldü.



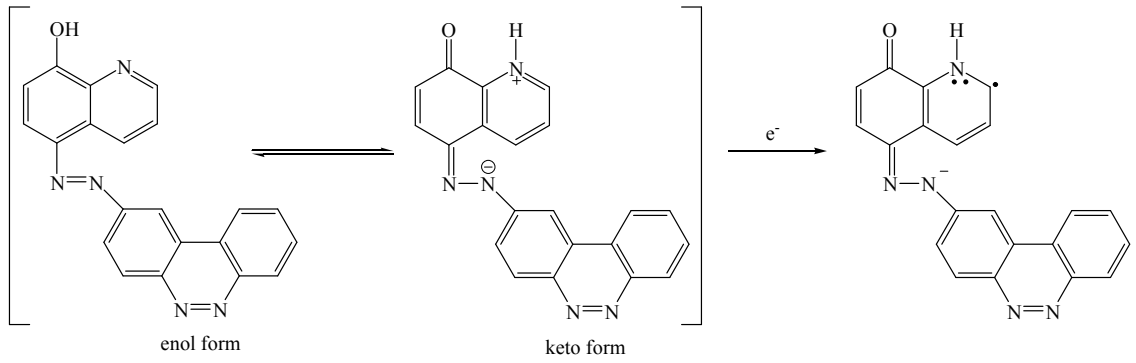
Şekil 4.18  $1,0 \times 10^{-3}$  M HKAB maddesinin birinci pikine ait 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında  $(i_p^k / \nu^{1/2}) \times C$ -  $\nu$  grafiği

Elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların mekanizmasının aydınlatılması amacıyla,  $1,0 \times 10^{-3}$  M HKAB, maddesine ait ilk pikin TBATFB/ DMSO sisteminde Pt mikroelektrotta, 0,1 V/s'lik tarama hızında çoklu dönüşümlü voltamogramları alındı. HKAB'nin bir elektronlu birinci elektrokimyasal indirgenmesinden sonra homojen kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği çoklu CV deneyleri ile de desteklendi. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi 0,1 V/s tarama hızındaki ilk döngüde 1,22  $\mu$ A olan pik akımı ikinci ve sonraki döngülerde azalmakta ve daha sonra sabit kalmaktadır. Bu durum moleküle 1 elektron aktarımı ile oluşan anyon radikalın dimerizasyon reaksiyonuna uğramış olması ile açıklanabilir. Dimerizasyon reaksiyonu neticesinde oluşan ürün pik akımında azalmaya sebep olmuştur.

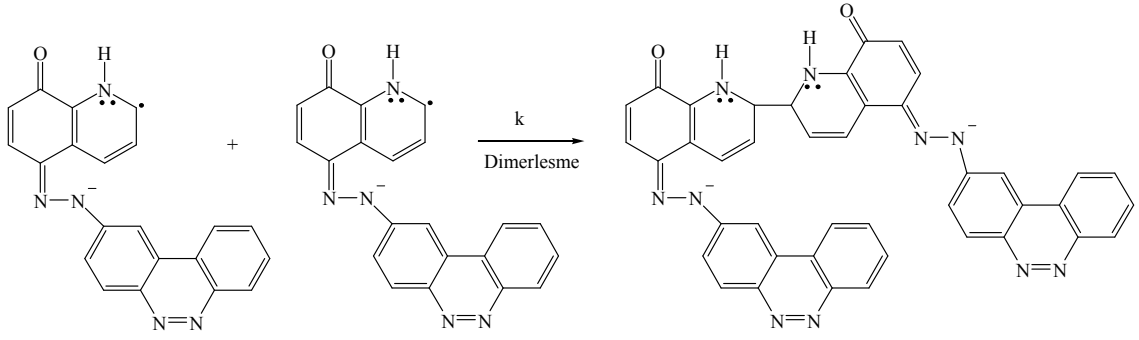


Şekil 4.19 HKAB'nin 1. pikinin 0,10 M TBATFB/DMSO sisteminde alınan çoklu dönüşümlü voltamogramları  
(döngü sayısı 10; C:  $1,0 \times 10^{-3}$  M; v: 0,1 V/s; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot)

Bütün bu çalışmalar sonucunda, incelenen HKAB maddesinin birinci indirgenmesi için bir elektrot reaksiyon mekanizması önerilmeye çalışıldı. Önerilen mekanizma Şekil 4.20-4.21'de verildi.



Şekil 4.20 HKAB maddesinin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında, Pt mikroelektrottaki birinci pikle ilgili indirgenme reaksiyonuna ait elektron aktarım basamağı



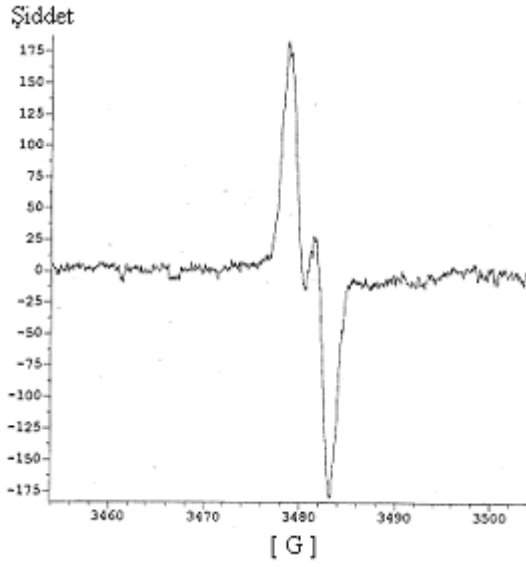
Şekil 4.21 HKAB maddesinin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında, Pt mikroelektrottaki birinci indirgenmeden sonra gerçekleşen kimyasal basamak

#### 4.1.5 Pt mikroelektrotta susuz ortamda HKAB'nin olası ikinci indirgenmeye ait elektrot reaksiyon mekanizması ile ilgili çalışmalar

##### 4.1.5.1 ESR çalışmaları

HKAB molekülünün birinci indirgenme potansiyelinde yapılan bulk elektroliz sonunda elde edilen çözelti, ikinci elektrokimyasal indirgenmenin olduğu pik potansiyelinde tekrar elektroliz edildi. Elektroliz işlemi sonunda aktarılan elektron sayısı bir olarak tespit edildi (Çizelge 4.4). HKAB'nin ikinci elektrokimyasal indirgenme basamağında aktarılan elektron sayısının hem BE hem de UME ile yapılan deneyler sonucunda 1 bulunması, bu aşamada bir radikalın oluşabileceğini düşündürdü. Bu amaçla, elektroliz sonrası elde edilen çözeltinin ESR spektrumu kaydedildi (Şekil 4.22). ESR spektrumunda 3482 Gausta şiddetli keskin bir sinyal gözlemlendi.

ESR çalışması sonucunda, HKAB'nin ikinci bir elektronlu (Çizelge 4.1) indirgenme reaksiyonunda serbest radikalın oluştuğu sonucuna varıldı (Laviron and Mugnier 1978).

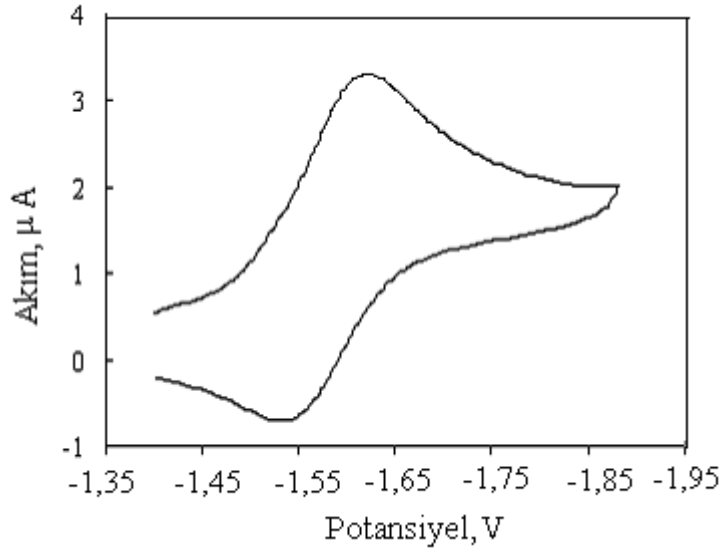


Şekil 4.22 HKAB'nin ikinci indirgenmesi için yapılan bulk elektroliz sonrasında oluşan çözeltinin ESR spektrumu

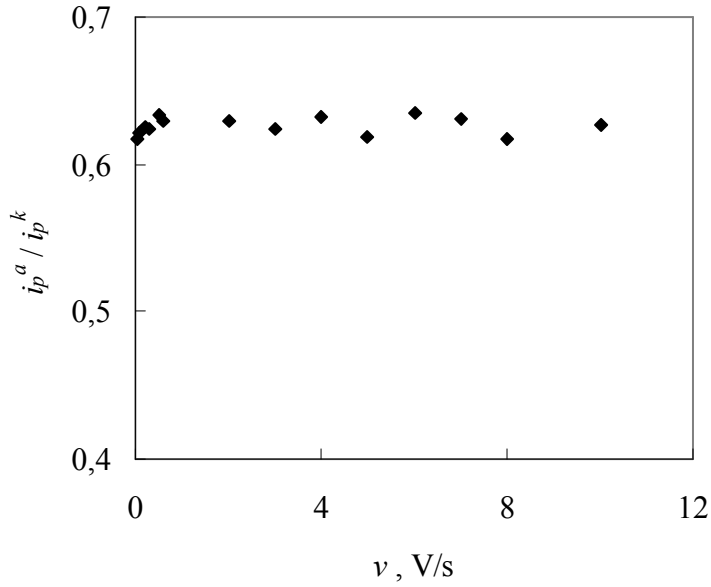
#### 4.1.5.2 Dönüşümlü voltametri çalışmaları

HKAB'nin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında platin mikro elektrot kullanılarak 0,1  $Vs^{-1}$  tarama hızında -1,4 V ile -1,9 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramı alındı (Şekil 4.23). Şekil 4.23 incelendiğinde HKAB'nin ikinci indirgenme pikine ait bir anodik pik görüldü. Bir elektronlu ikinci indirgenme pikinin tersinirliğe yakın bir anodik pikinin olması da elektrot reaksiyonunda bir radikalın oluştuğunu gösterdi (Gökçe 2005).

HKAB'nin ikinci indirgenme pikine ait  $i_p^a/i_p^k$  oranının 1'in altında olması ve tarama hızı arttıkça bu oranın sabit bir değerde kalması oluşan radikalın ardından bir kimyasal basamağın gerçekleşmediğini gösterdi (Nicholson and Shain 1964), (Şekil 24).



Şekil 4.23 HKAB'nin 2. pikinin 0,10 M TBATFB/DMSO sisteminde alınan dönüşümlü voltamogramı  
( $C: 1,0 \times 10^{-3}$  M;  $v: 0,1$  V/s; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot)

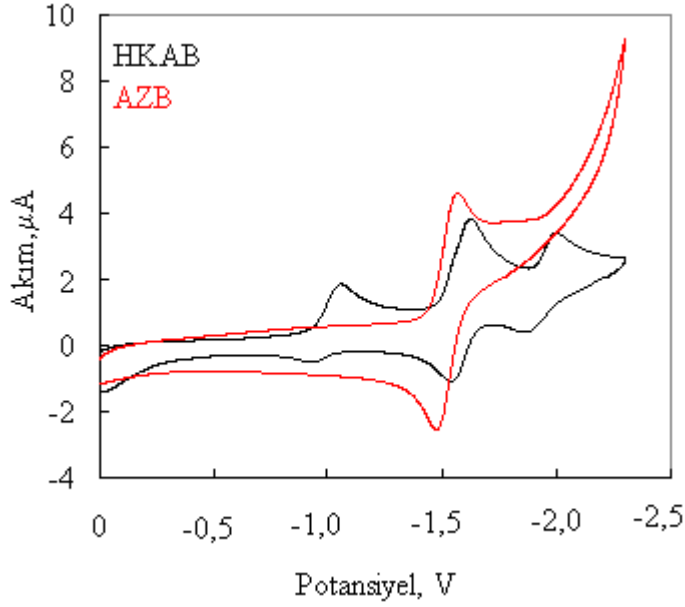


Şekil 4.24  $1,0 \times 10^{-3}$  M HKAB maddesinin ikinci pikine ait 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında  $i_p^a/i_p^k$ - $v$  grafiği

İndirgenmenin moleküldeki hangi elektroaktif gruptan olduğunun belirlenmesi için HKAB, AZB ve BCC'nin TBATFB/DMSO ortamında Pt mikroelektrotta, 100 mv/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlarından yararlanıldı. Şekil 4.25'e

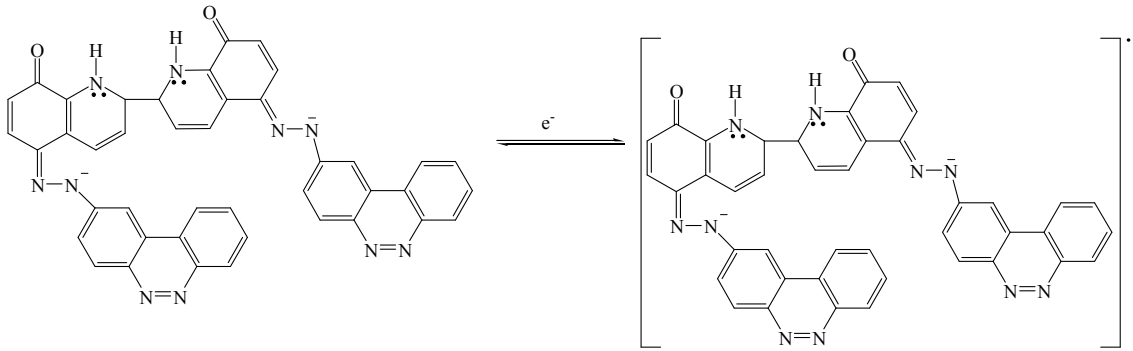


bakıldığında HKAB'ye ait ikinci indirgenme piki ile AZB'e ait indirgenme pikinin birbirine çok yakın olduğu görüldü. Bu sonuç HKAB'nin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında Pt mikro elektrotta ikinci elektron aktarımıyla oluşan radikalın azo grubunda oluşabileceği düşündürdü (Şekil 4.25).



Şekil 4.25 HKAB ve AZB'nin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında Pt mikro elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları:  
( $C:1,0 \times 10^{-3}$  M;  $v: 0,1$  V/s)

Elde edilen sonuçlara göre HKAB'nin 2. indirgenme basamağı için aşağıdaki mekanizma önerildi (Şekil 4.26).

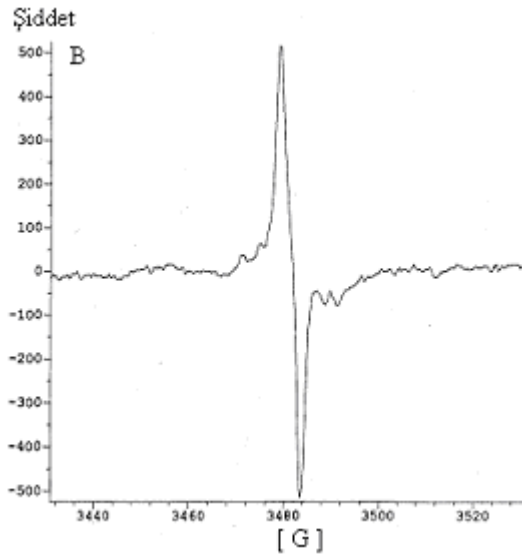


Şekil 4.26 HKAB maddesinin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında, Pt mikroelektrottaki ikinci pikle ilgili indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması

#### 4.1.6 Pt mikroelektrotta susuz ortamda HKAB'nin olası üçüncü indirgenme elektrot reaksiyon mekanizması ile ilgili çalışmalar

##### 4.1.6.1 ESR çalışmaları

HKAB molekülünün ikinci indirgenme potansiyelinde yapılan bulk elektroliz sonunda elde edilen çözelti, üçüncü elektrokimyasal indirgenmenin olduğu pik potansiyelinde tekrar elektroliz edildi. UME ve BE deneyleri sonucunda, aktarılan elektron sayısı bir olarak tespit edildi (Çizelge 4.4). Elektroliz sonrası elde edilen çözeltinin ESR spektrumu kaydedildi (Şekil 4. 27). ESR spektrumunda 3484 Gausta keskin ve şiddetli bir pik gözlemlendi. Elde edilen ESR spektrumuna göre üçüncü 1 elektronlu indirgenme basamağında da serbest bir diradikalin oluşabileceği düşünüldü (Stradins 1964)

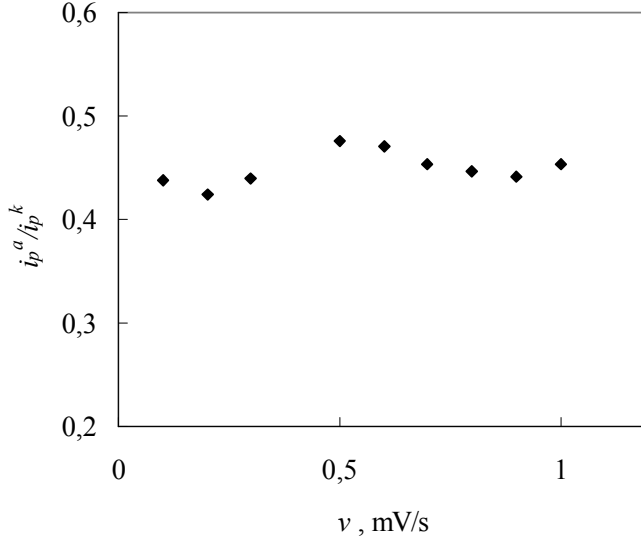


Şekil 4.27 HKAB'nin üçüncü indirgenmesi için yapılan bulk elektroliz sonrasında oluşan çözeltinin ESR spektrumu

##### 4.1.6.2 Dönüşümlü voltametri çalışmaları

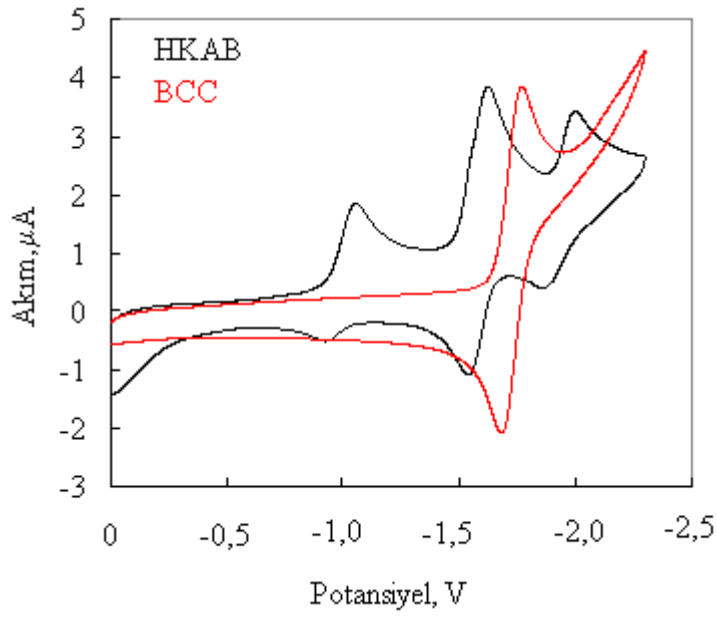
HKAB'nin DMSO ortamında ve platin elektrot yüzeyindeki CV'sinde üç katodik elektrokimyasal pikinin bulunduğu Şekil 4.1'de gösterildi. Bu voltamogramlardan HKAB'nin bir elektronlu üçüncü indirgenme pikine karşılık gelen anodik pikin

bulunması ve  $i_p^a/i_p^k$  oranının 0,4 civarında sabit olması oluşan radikalın kararlı olduğunu ve kimyasal reaksiyona girme eğiliminin daha az olduğunu göstermektedir (Şekil 4.28).



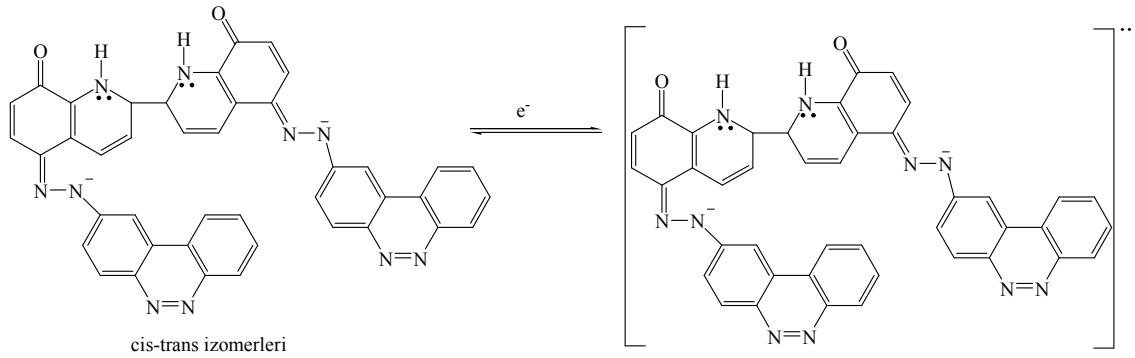
Şekil 4.28  $1,0 \times 10^{-3}$  M HKAB maddesinin üçüncü pikine ait 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında  $i_p^a/i_p^k$ - $v$  grafiği

HKAB'nin 0,10 M TBATFB/DMSO Pt mikroelektrotta 100 tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı ile BCC'ye ait voltamogram karşılaştırıldı (Şekil 4.29). Şekil 4.29 incelendiğinde HKAB'ye ait üçüncü indirgenme pikinin BCC'ye ait indirgenme pikine yakın olduğu görüldü. HKAB için önerilen indirgenme mekanizmasında üçüncü elektron aktarımı sonucu oluşan radikalın BCC grubuna ait N=N bağında yer alabileceği düşünüldü (Şekil 4.29).



Şekil 4.29 HKAB ve BCC'nin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında Pt mikro elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları:  
( $C:1,0 \times 10^{-3}$  M;  $v: 0,1$  V/s).

Elde edilen sonuçlara göre HKAB'nin üçüncü indirgenmesi için aşağıdaki reaksiyon mekanizması önerildi (Şekil 4.30). HKAB için toplam indirgenme mekanizmasının ECEE olduğu söylenebilir.



Şekil 4.30 HKAB maddesinin 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında, Pt mikroelektrottaki üçüncü pikle ilgili indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması

## 4.2 DMSO-Su ortamında Asılı Cıva Elektrotta Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar

Tez çalışmasının bu bölümünde, elektrokimyasal davranışları incelenen HKAB, AZB ve BCC maddelerinin, hacimce % 50 DMSO - % 50 su ortamında, asılı cıva elektrot yüzeyinde yapılan elektrokimyasal çalışmalar anlatıldı. Bu maddelerin asılı cıva elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışları, pH 3,5- 9,4 aralığında, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodun kullanıldığı üçlü elektrot sistemiyle incelendi. Bu çalışmalara ait deneysel sonuçlar ve yorumlar aşağıda ayrıntılı bir şekilde verildi.

### 4.2.1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Pt mikroelektrottaki susuz ortam çalışmalarına başlamadan önce yapıldığı gibi, Çizelge 4.1’de yer alan maddelerin elektrokimyasal davranışlarını incelemekten önce, hacimce % 50 DMSO - % 50 su ortamı için potansiyel penceresi belirlendi. Bu amaçla, hacimce % 50 DMSO - % 50 su ortamında BR tamponu kullanılarak pH’ı 3,5 - 9,4 aralığına ayarlanan çözeltilerin dönüşümlü voltamogramları alındı ve iki ayrı pH’daki voltamogramlar verildi (Şekil 4.31). Şekil 4.31’de görüleceği gibi, 0,0 V ile -1,0 V aralığında çözücü sistemine ait herhangi bir indirgenme-yükseltgenme pikine rastlanmadı. Bu nedenle, çalışmaya uygun potansiyel penceresinin 0,0 V ile -1,0 V olarak seçilmesine karar verildi. Bu potansiyel penceresinde, aynı pH aralığı kullanılarak AZB ve BCC’nin  $2,0 \times 10^{-5}$  M’lık çözeltilerinin, 0,1 V/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları alındı ve pH 3,5 ve 9,4’de alınan voltamogramlar örnek olarak Şekil 4.31’de, destek elektrolitin voltamogramıyla birlikte verildi.

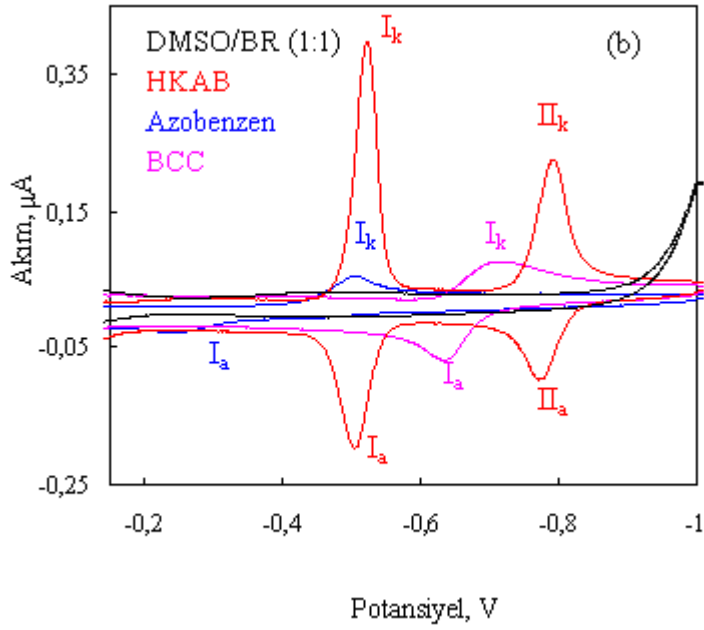
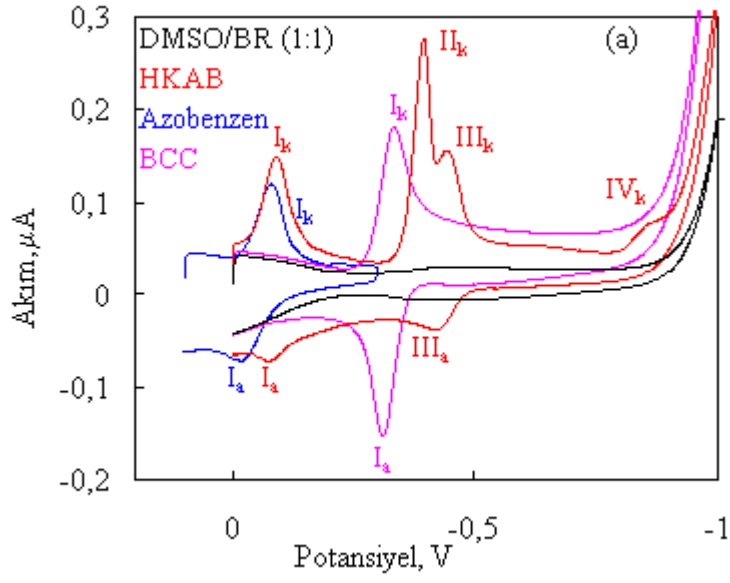
Şekil 4.31’de, elektrokimyasal davranışı incelenen maddelere ait, asidik ve bazik bölgelerde elde edilen voltamogramlardan asidik bölgede HKAB maddesine ait olan 4 katodik pik gözlenirken iki anodik pike, bazik bölgede iki katodik pik ve iki anodik pike rastlandı. AZB ve BCC’ye ait voltamogramlarda asidik ve bazik bölgelerde birer katodik pik ve birer anodik pik gözlemlendi. Şekil 4.31’de verilen HKAB maddesine ait voltamogramlarda ikinci ve üçüncü indirgenme piklerinin birbirine

çok yakın olduğu görüldü. Bu yüzden bu iki pik ayrı ayrı incelenemedi. Asidik ortamda (pH=3,5) elde edilen voltamogramların her birinde, Ag/AgCl referans elektroduna karşı katodik pik potansiyelleri sırasıyla, HKAB için -0,09 V, -0,40 V, -0,45 V ve -0,85 V olarak bulunurken bazik ortamda (pH=9,4) -0,52 V ve -0,79 V olarak bulundu. AZB ve BBC için sırasıyla asidik ortamda -0,08 V ve -0,34 V değerlerinde, bazik ortamda ise AZB (pH ≈ 8,5) için -0,51 V ve BCC için (pH=8,5) -0,72 V'ta birer katodik pik gözlemlendi. İncelenen maddelerin geri taramada oluşan anodik piklerin potansiyelleri ise sırasıyla asidik ortamda HKAB için -0,08 V ve -0,42 V, AZB için asidik ortamda -0,03 V, bazik ortamda 0,24 V, BCC için asidik ortamda 0,31 V, bazik ortamda 0,64 V'dur. Çizelge 4.5'de, pH=3,5 ve pH=9,4'te, asılı cıva elektrotta elektrokimyasal davranışı incelenen HKAB, AZB ve BCC maddeleri için elde edilen pik potansiyelleri verildi.

Bu maddelerin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarının tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez olduğuna karar vermek için de bu voltamogramlardan yararlanabiliriz. Bu amaçla, HKAB maddesi için asidik ve bazik ortamlarda her bir indirgenme pikinden sonra geri tarama yapıldı.

HKAB maddesinin asidik ortamda birinci indirgenme pikinden ( $I_k$ ) sonra geri tarama yapıldığında voltamogramlarda  $I_a$ , üçüncü indirgenme pikinden ( $III_k$ ) sonra geri tarama yapıldığında ise  $III_a$  pikleri elde edildi (Şekil 4.32.a). HKAB maddesine ait ikinci ve dördüncü indirgenme piklerinden sonra yapılan geri taramada anodik pik gözlenmemesi bu piklere ait indirgenme mekanizmasının tersinir olmadığını düşündürdü. Ancak, anodik pike rastlanmaması mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Çünkü, elektron aktarım basamağını takip eden hızlı bir kimyasal reaksiyon gerçekleşirse, anodik pik gözlenemeyebilir.

HKAB maddesine bazik ortamda birinci indirgenme pikinden ( $I_k$ ) sonra geri tarama yapıldığında ( $I_a$ ), ikinci indirgenme pikinden ( $II_k$ ) sonra geri tarama yapıldığında ( $II_a$ ) pikleri elde edildi (Şekil 4.32.b).



Şekil 4.31.a. pH = 3,5'ta, b. pH = 9,4'te; HKAB, AZB, BCC maddelerinin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında her taramadan önce 10 dakika argon gazı geçirilerek asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları: ( $C: 2,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $v: 0,1 \text{ V/s}$ )

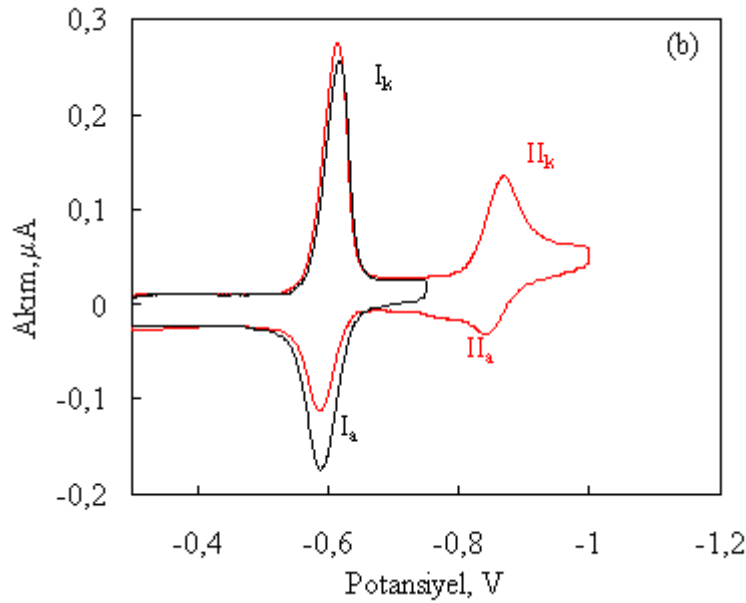
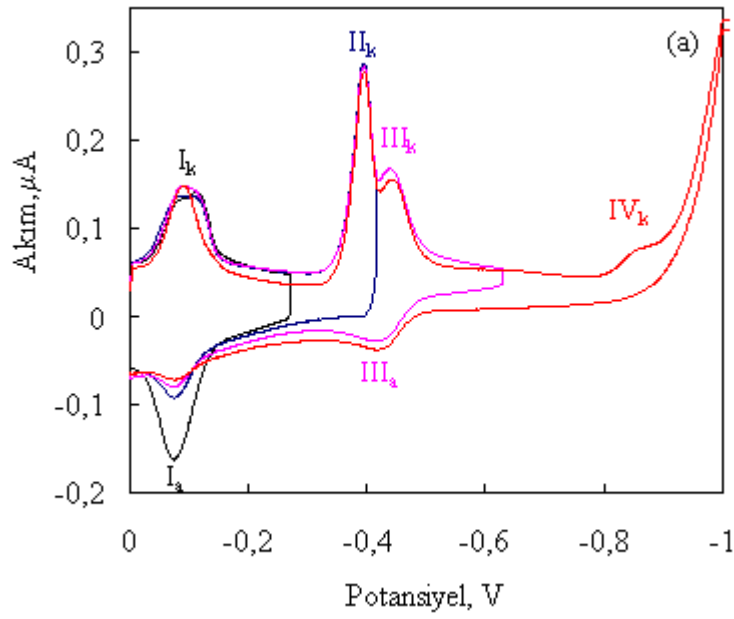
Çizelge 4.5 Hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında pH'ı yaklaşık 3,5'ta sabit tutulan  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB, AZB ve BCC maddelerine ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına göre değişimi

	Tarama hızı (V/s)	1. pik		2. pik		3. pik		4. pik	
		Ep <sub>k</sub> (V)	Ep <sub>a</sub> (V)	Ep <sub>k</sub> -Ep <sub>a</sub> (V)	Ep <sub>k</sub> (V)	Ep <sub>k</sub> (V)	Ep <sub>a</sub> (V)	Ep <sub>k</sub> -Ep <sub>a</sub> (V)	Ep <sub>k</sub> (V)
<b>HKAB</b>	0,1	-0,09	-0,08	0,01	-0,40	-0,41	-0,42	0,01	-0,85
	0,5	-0,11			-0,44		-0,44		-0,88
	1	-0,13			-0,46		-0,44		-0,88
<b>AZB</b>	0,1	-0,08	-0,03	0,05					
	0,5	-0,12	-0,02	0,10					
	1	-0,15	0,00	0,15					
<b>BCC</b>	0,1	-0,34	-0,31	0,03					
	0,5	-0,34	-0,30	0,04					
	1	-0,35	-0,29	0,06					



Çizelge 4.6 Hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında pH'ı yaklaşık 9,4'te sabit tutulan  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB, AZB ve BCC maddelerine ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına göre değişimi

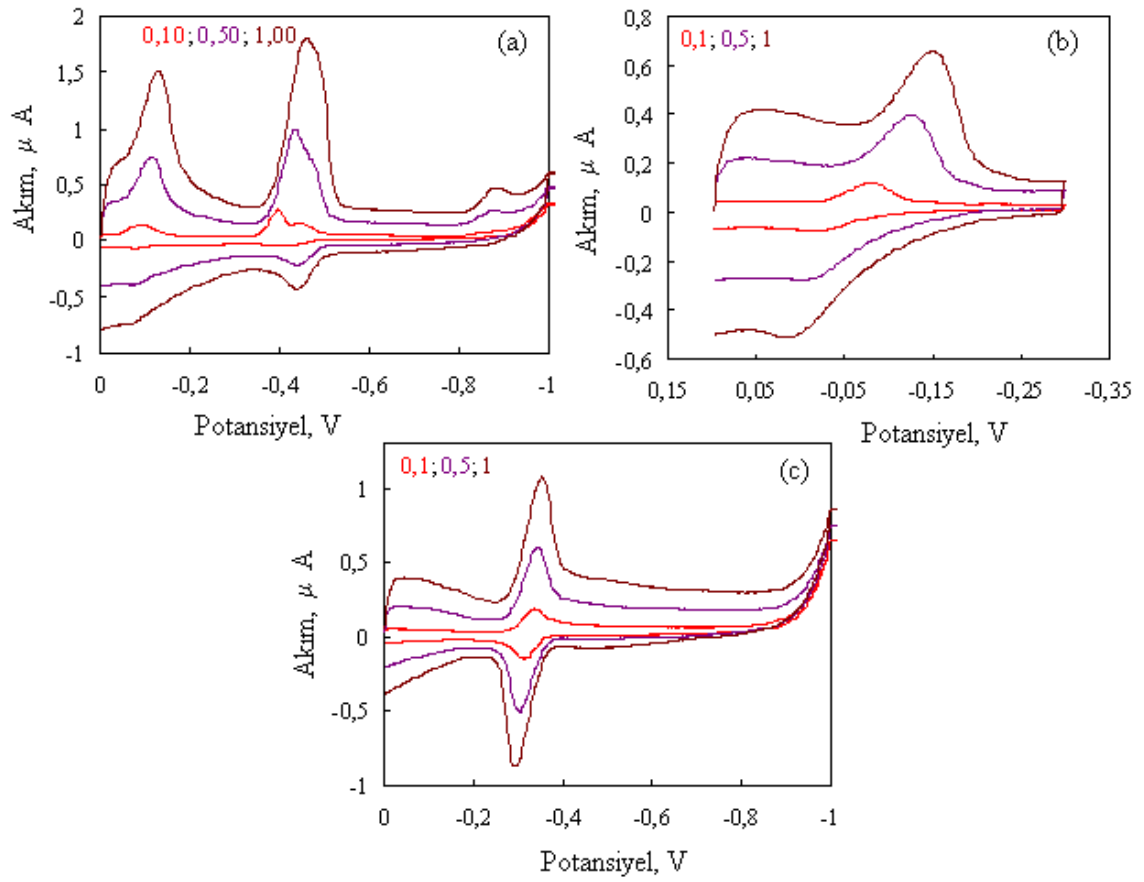
	Tarama hızı (V/s)	1. pik			2. pik		
		$E_p^k$ (V)	$E_p^a$ (V)	$E_p^k - E_p^a$ (V)	$E_p^k$ (V)	$E_p^a$ (V)	$E_p^k - E_p^a$ (V)
<b>HKAB</b>	0,1	-0,52	-0,50	0,02	-0,79	-0,77	0,02
	0,5	-0,54	-0,48	0,06	-0,80	-0,76	0,04
	1,0	-0,56	-0,47	0,09	-0,82	-0,75	0,07
<b>AZB</b>	0,1	-0,51	-0,24	0,27			
	0,5	-0,51	-0,24	0,27			
	1,0	-0,56	-0,20	0,36			
<b>BCC</b>	0,1	-0,72	-0,64	0,08			
	0,5	-0,75	-0,62	0,13			
	1,0	-0,76	-0,60	0,16			



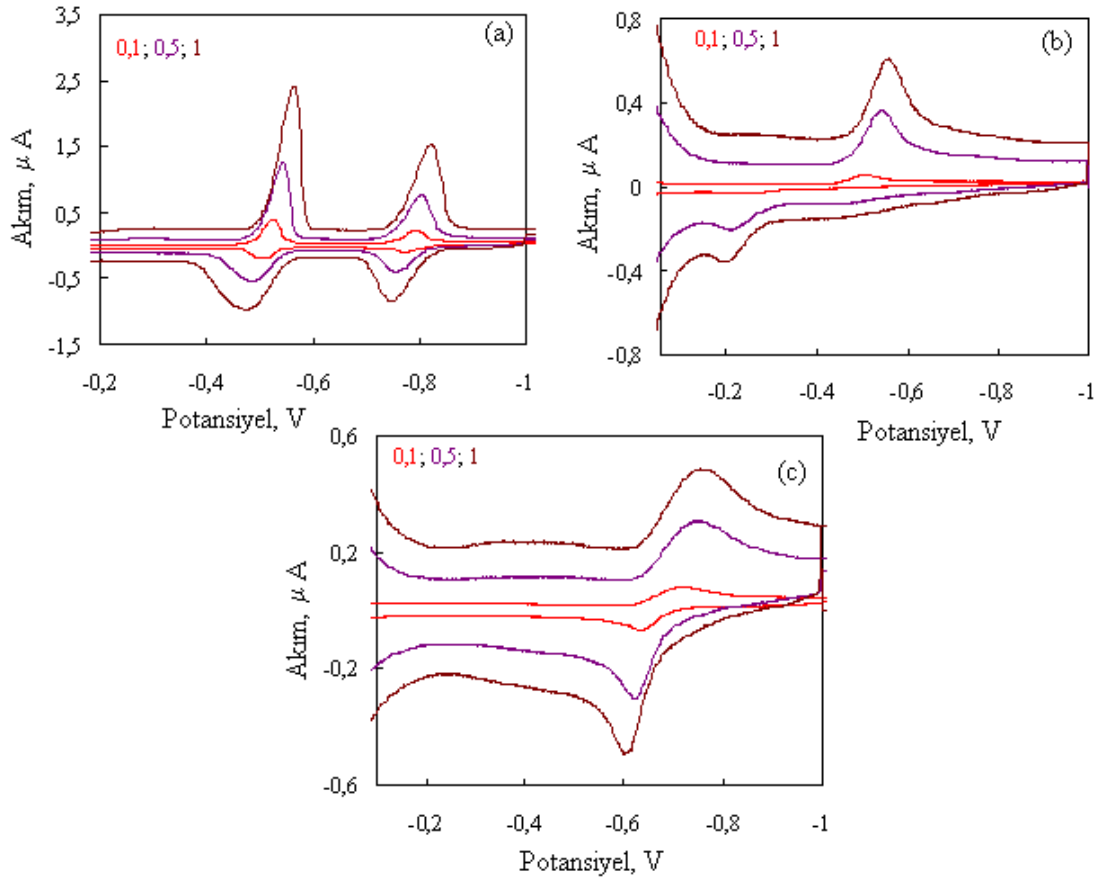
Şekil 4.32 a. pH=3,5 pH=9,4'te HKAB maddesinin % 50 DMSO % 50 su sisteminde asılı cıva elektrotta 0,1 V/s tarama hızında herbir indirgenme pikinden sonra geri taramada alınan dönüşümlü voltamogramları  
(C:  $2,0 \times 10^{-5}$  M; çalışma elektrodu: Pt mikroelettrot; referans elektrot: Ag/AgCl).

HKAB, AZB ve BCC'nin asidik ve bazik ortamdaki elektrot indirgenme mekanizmalarının tersinir yarı tersinir veya tersinmez olup olmadığına karar vermek için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen voltamogramlardan da yararlandı (Şekil 4.33-4.34).  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB, AZB ve BCC

maddelerinin, % 50 DMSO-% 50 su sisteminde, asılı cıva elektrotta, pH=3,5 ve pH≈9,4'te 0,01-50 V/s arasındaki farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarında, tarama hızı arttıkça pik akımlarının arttığı ve pik potansiyellerinin negatife kaydığı gözlemlendi.  $E_p^k$ 'lerin yüksek tarama hızlarında negatife kayması kriteri de, sistemin tersinir olmadığı bir göstergesidir (Nicholson and Shain 1964, Greef *et al.* 1990, Bard and Faulkner 2001).



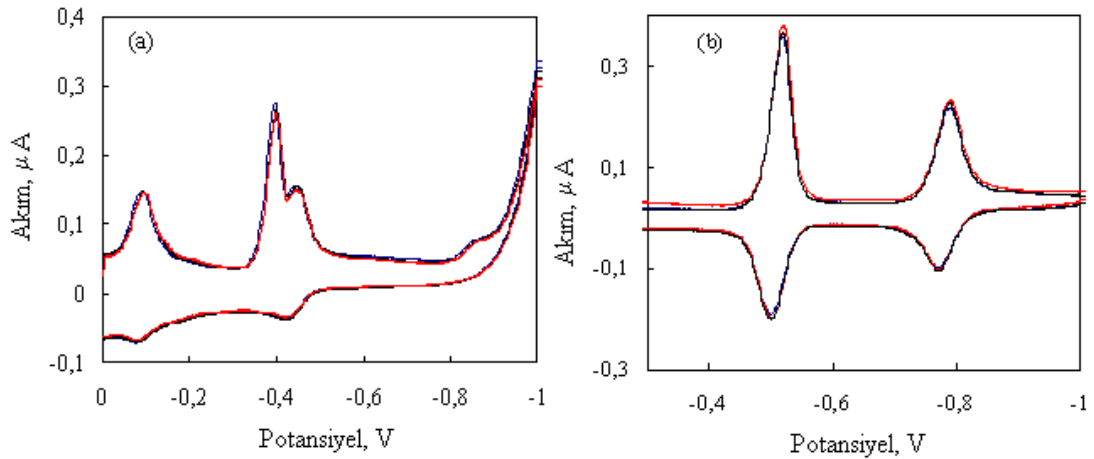
Şekil 4.33 (a) HKAB, (b) AZB ve (c) BCC maddelerinin hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında asılı cıva elektrot yüzeyinde 0,1; 0,5; 1,0 V/s'lik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları:  
(C:  $2,0 \times 10^{-5}$  M, pH = 3,5)



Şekil 4.34 (a) HKAB, (b) AZB ve (c) BCC maddelerinin hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında asılı cıva elektrot yüzeyinde 0,1; 0,5; 1,0 V/s'lik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları: ( $C: 2,0 \times 10^{-5}$  M, pH = 9,4)

#### 4.2.1.1 Piklerin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi

İncelenen HKAB maddesinin dönüşümlü voltamogramlarında elde edilen piklerinin, hacimce % 50 DMSO - % 50 su ortamında da tekrarlanabilir olup olmadığını kontrol etmek amacıyla, pH'ı BR tamponuyla yaklaşık pH 3,5 ve pH 9,4'te sabit tutularak hazırlanan  $2,0 \times 10^{-5}$  M çözeltilerinde, 0,1 V/s tarama hızında, her taramadan önce 10 dakika argon gazı geçirilerek dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 4.35). Aynı çözeltide ard arda alınan bu voltamogramların karşılaştırılmasıyla piklerin tekrarlanabilir olduğu belirlendi.



Şekil 4.35 a. pH=3,5 b pH=9,4'te HKAB maddesinin hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında her taramadan önce 10 dakika argon geçirilerek asılı cıva elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramı:

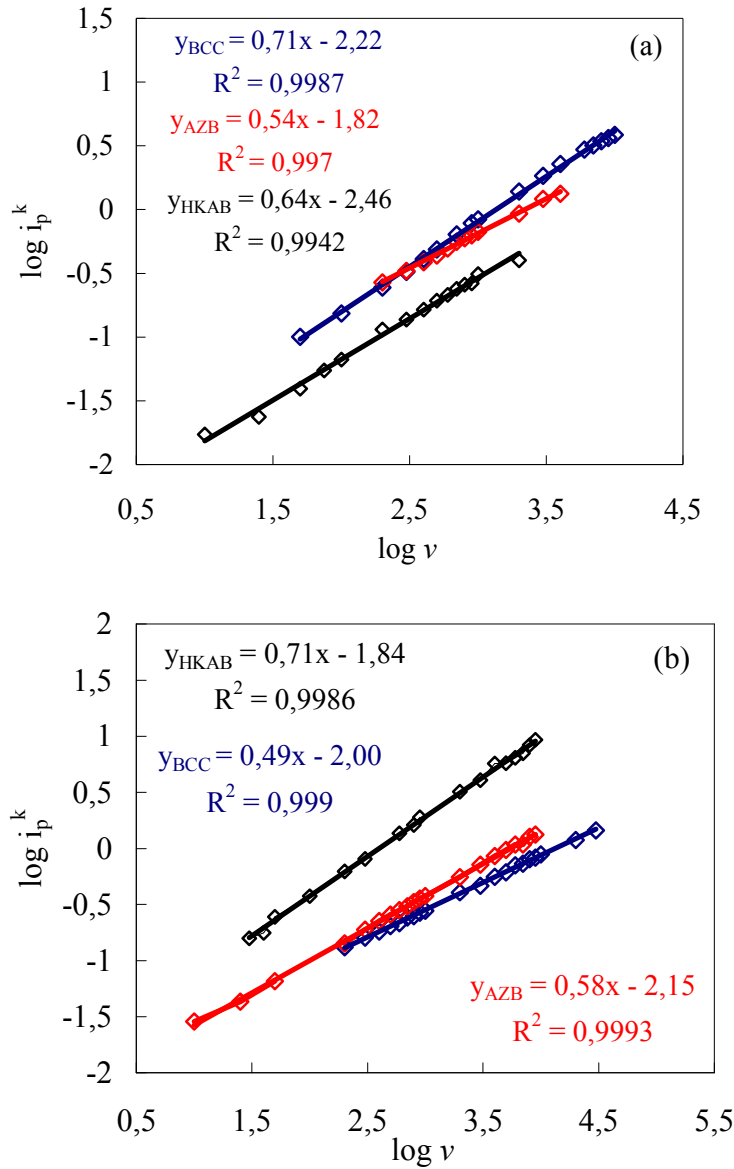
( $C: 2,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $v: 0,1 \text{ V/s}$ )

#### 4.2.1.2 Maddelerin adsorpsiyon özellikleri

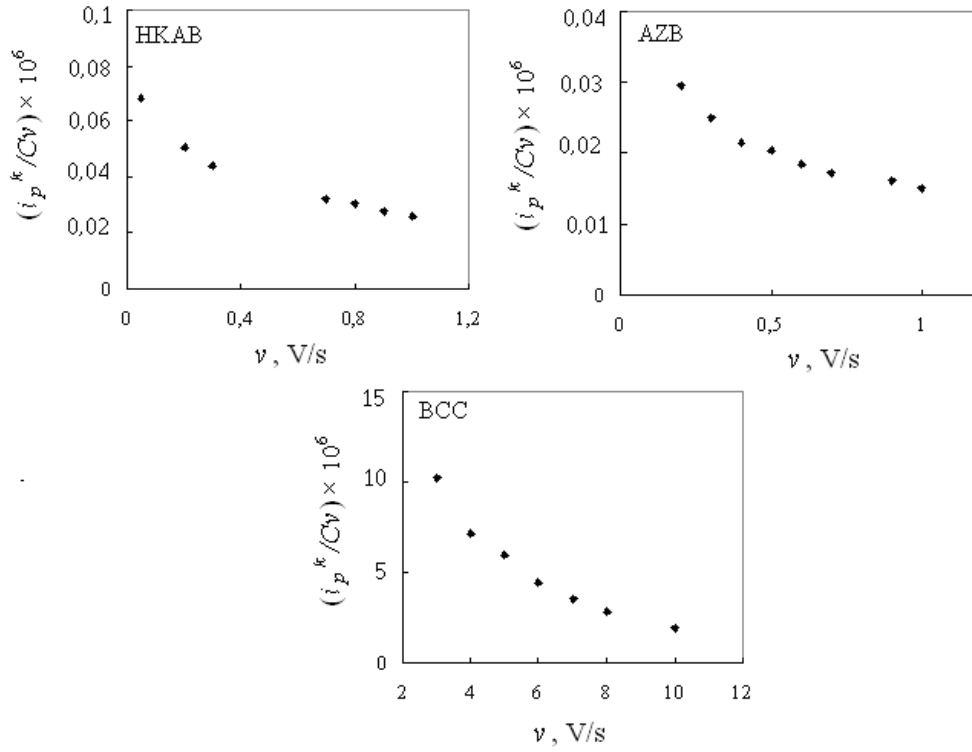
Önceki susuz ortam çalışmalarında belirtildiği gibi, hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamındaki dönüşümlü voltametri çalışmalarında, indirgenme pikinden daha negatif veya daha pozitif potansiyellerde farklı bir ön pik veya arka pikin gözlenmemesi, incelenen maddelerin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında cıva yüzeyine kuvvetli adsorplanmadığını gösterdi. Ayrıca, incelenen maddelerin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak pik akımlarının tarama hızıyla değişiminden yararlanılarak da adsorpsiyonun olup olmadığı incelendi. Bu amaçla,  $\log i_p^k - \log v$  grafikleri çizildi. Asılı cıva elektrotta, incelenen maddelerden HKAB ve AZB'nin asidik ve bazik ortamlarda, BCC'nin asidik ortamda elde edilen  $\log i_p^k - \log v$  grafiklerinin eğimlerinin 0,5'den büyük olması bu maddelerin, cıva yüzeyine, hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında adsorbe olduklarını, incelenen maddelerde sadece BCC'nin bazik ortamda adsorbe olmadığını gösterdi (Şekil 4.36).

Ayrıca, HKAB, AZB ve BCC maddelerinin dönüşümlü voltametri sonuçlarından yararlanarak maddelerin, literatürde verilen bazı kriterlere göre de adsorpsiyon özellikleri incelendi. Örneğin,  $i_p^k/Cv - v$  grafiğinin sabit veya giderek çok az azalma göstermesi ve  $i_p^k/Cv^{1/2} - v$  grafiğinin giderek artması (Wopschall and Shain 1967),  $i_p^k/C-$

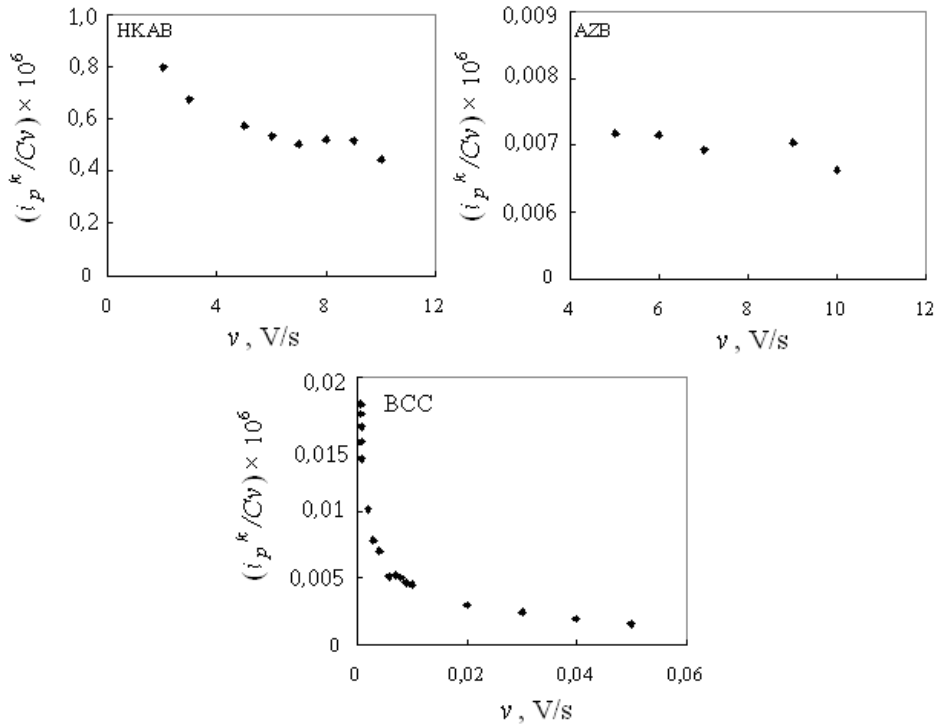
$C$  grafiğinde derişim azaldıkça  $i_p^k/C$  oranının artması (Wopschall and Shain 1967) maddelerin elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu gösterir. Buna göre,  $i_p^k/Cv-v$  ve  $i_p^k/Cv^{1/2}$   $v$  grafiğinin tarama hızıyla Şekil 4.37-Şekil 4.40'deki gibi değişmesi ve  $i_p^k/C$  oranının derişimle azalması (Şekil 4.41) bazik ortamda BCC'nin dışında incelenen maddelerin hem asidik hem de bazik ortamda cıva elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu gösterdi.



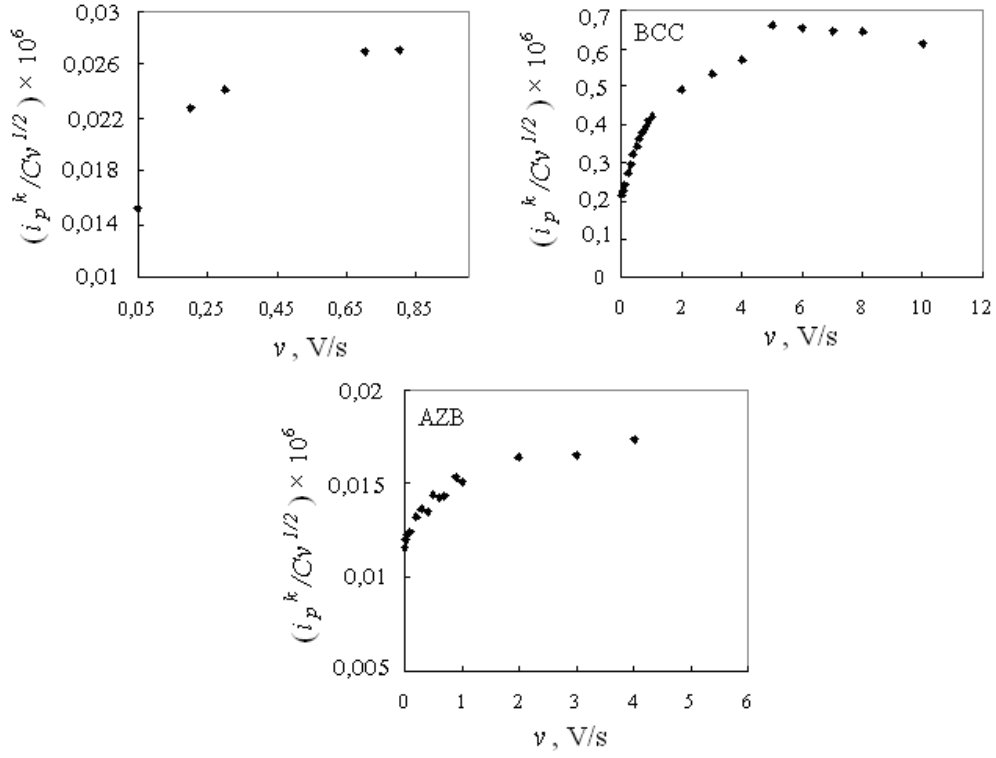
Şekil 4.36 a. pH=3,5 b. pH=9,4'te HKAB, AZB ve BCC maddelerinin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında,asılı cıva elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen  $\log i_p^k$ - $\log v$  grafiği ( $C: 2,0 \times 10^{-5}$  M)



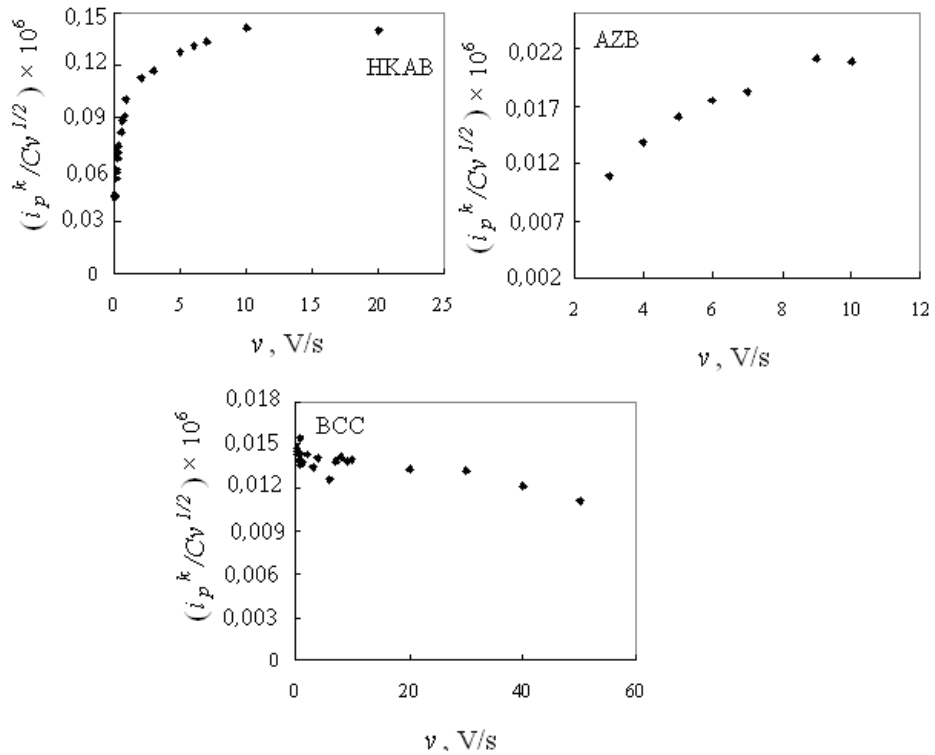
Şekil 4.37 HKAB, AZB ve BCC'nin pH=3,5'te farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen  $i_p^k/Cv - v$  eğrileri



Şekil 4.38 HKAB, AZB ve BCC'nin pH=9,4'te farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen  $i_p^k/Cv - v$  eğrileri

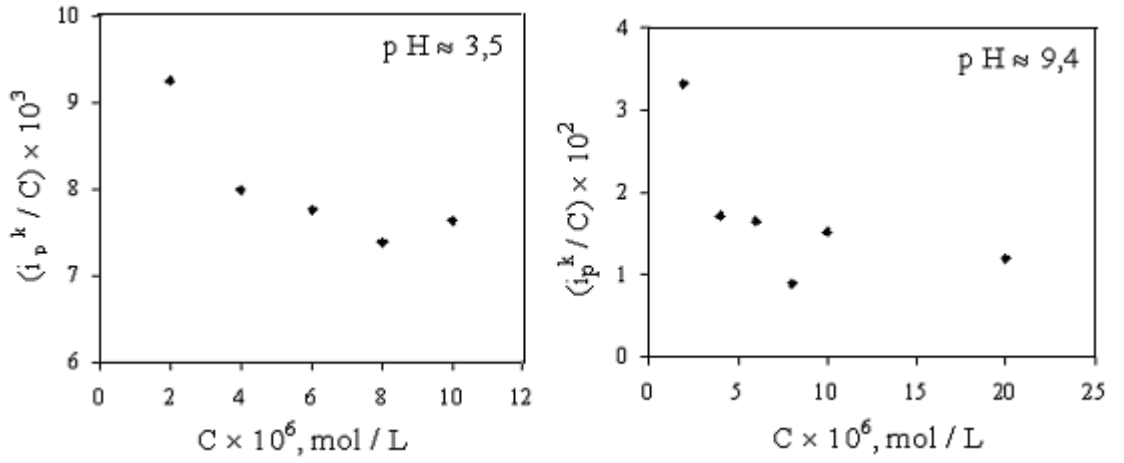


Şekil 4.39 HKAB, AZB ve BCC'nin pH=3,5'te farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen  $i_p^k/Cv-v^{1/2}$  eğrileri



Şekil 4.40 HKAB, AZB ve BCC'nin pH=9,4'te farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen  $i_p^k/Cv-v^{1/2}$  eğrileri





Şekil 4.41 HKAB'nin  $2,0 \times 10^{-6}$  M,  $4,0 \times 10^{-6}$  M,  $6,0 \times 10^{-6}$  M,  $8,0 \times 10^{-6}$  M,  $1,0 \times 10^{-5}$  M,  $2,0 \times 10^{-5}$  M çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen  $i_p^k/C - C$  eğrileri

Ayrıca, hem asidik hem de bazik ortamlar için asılı cıva elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarını hesaplayarak % 50 DMSO- % 50 su ortamında da adsorpsiyonun nicel olarak incelenmesini sağlayan kronokulometri kullanıldı (Anson 1966).

Çizelge 4.7  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB maddesinin hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta CC tekniği kullanılarak elde edilen adsorpsiyon parametreleri<sup>b</sup>

<b>pH 3,5</b>				
<b>Madde</b>	<b><math>Q_{t=0}</math> (C)</b>	<b><math>Q_{dl}</math> (C)</b>	<b><math>Q_{Ads}</math> (C)</b>	<b><math>\Gamma</math> (mol/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>HKAB</b>	$5,52 \times 10^{-8} \pm$	$1,49 \times 10^{-8} \pm$	$4,03 \times 10^{-8} \pm$	$2,09 \times 10^{-11} \pm$
	$5,78 \times 10^{-9}$	$3,51 \times 10^{-9}$	$2,28 \times 10^{-9}$	$3,97 \times 10^{-12}$
<b>pH 9,4</b>				
<b>HKAB</b>	$1,60 \times 10^{-8} \pm$	$5,22 \times 10^{-8} \pm$	$3,62 \times 10^{-8} \pm$	$1,88 \times 10^{-11} \pm$
	$2,50 \times 10^{-9}$	$4,17 \times 10^{-9}$	$1,67 \times 10^{-9}$	$1,74 \times 10^{-12}$

<sup>b</sup> Dört deney için hesaplanan standart sapma

Bu amaçla, HKAB maddesinin indirgenme pik potansiyelleri için belirlenen aralıklarda hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında pH=3,5 ve pH=9,4 çözeltilerine de kronokulometri uygulandı. Hem HKAB maddesini içeren hem de destek elektrolit çözeltileri için elde edilen Anson grafiklerinin ( $Q-t^{1/2}$ ) kesim noktalarından yararlanılarak bulunan  $Q$  değerleri Eşitlik 3.1'e göre hesaplandı ve buradan adsorplanan madde miktarı ( $\Gamma$ ) değerleri bulundu. Hesaplanan  $\Gamma$  değerinin platin mikroelektrotta hesaplanan ( $\Gamma$ ) değerinden daha büyük olması HKAB maddesinin nicel olarak cıva elektrot yüzeyine zayıf adsorbe olabileceğini gösterdi. Çizelge 4.7'de, üç farklı deneyden elde edilen  $Q-t^{1/2}$  grafiklerinin kesim noktaları ve hesaplanan  $\Gamma$  değerleri görülmektedir.

#### **4.2.2 Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları ( $n$ ), difüzyon katsayıları ( $D$ ) ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri ( $k_s$ )**

İncelenen HKAB, AZB ve BCC maddelerinin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında gerçekleşen elektrot reaksiyonunda difüzyon katsayıları Bölüm 3.2.15'de, aktarılan elektron sayıları Bölüm 3.2.16'da, ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri Bölüm 3.2.17'de anlatıldığı gibi hesaplandı. Elde edilen veriler Çizelge 4.8'de verildi.

##### **4.2.2.1 Aktarılan elektron sayılarının ( $n$ ) sabit potansiyelli kulometriyle (BE) bulunması**

Bir maddenin elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasını belirlemede kullanılan en önemli deneysel veri olan indirgenme basamağında aktarılan elektron sayıları, sulu ortam çalışmalarında sabit potansiyelli kulometri yöntemi ile bulundu. Bu yöntem kullanılarak HKAB, AZB ve BCC maddelerinin aktarılan elektron sayılarını bulmak için gerekli potansiyelleri belirlemek amacıyla, Şekil 4.31'de verilen voltamogramlardan yararlandı.

Hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamındaki bulk elektroliz deneylerinde, uygun potansiyel değeri, pikin tamamlandığı ve yeni bir pikin gözlenmediği bölgeden seçildi.

Asidik ortamda gözlenen ikinci ve üçüncü piklerin potansiyelleri birbirine çok yakın olduğu için bu iki pik ayrı ayrı elektroliz yapılamadı. Cıva havuzundan yararlanarak ve gerekli elektrotlar yerleştirilerek oluşturulan üçlü elektrot sisteminde, elektroliz sırasında renk değişikliğinin olduğu andaki yük miktarı okunarak aktarılan elektron sayısı belirlendi. Maddelerin her biri için üç bulk elektroliz yapılarak, aktarılan elektron sayısı standart sapmasıyla birlikte Çizelge 4.8’de verildi.

#### **4.2.2.2 Maddelerin difüzyon katsayılarının ( $D$ ) bulunması**

İncelenen maddelerden BCC’nin bazik ortamda indirgenmesi dışında diğer maddelerin asidik ve bazik ortamlarda % 50 DMSO % 50 su ortamında asılı cıva yüzeyine adsorbe oldukları Bölüm 4.3.2.1’de verildi. Buna göre % 50 DMSO % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta incelenen maddelerin difüzyon katsayısının hesaplanmasında Bölüm 3.2 15’de anlatıldığı gibi Garrido eşitliğinden yararlanıldı (Eşitlik 3.4).

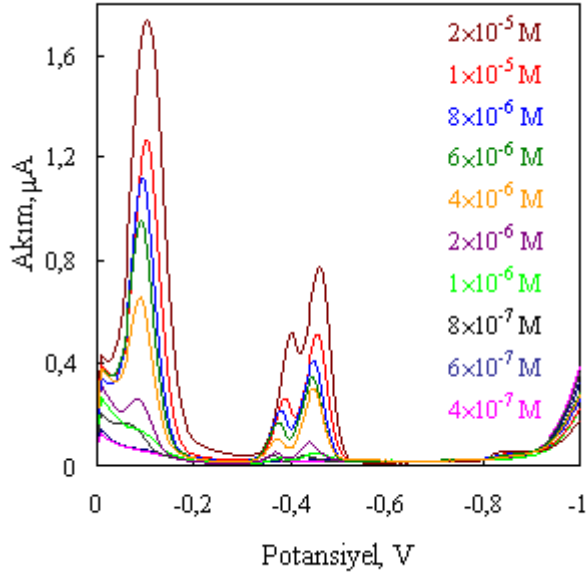
#### **4.2.2.3 Standart heterojen hız sabitlerinin ( $k_s$ ) bulunması**

Elektrot reaksiyonlarının standart heterojen hız sabitlerinin hesaplanması için, farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri tekniğine ait voltamogramlardan yararlanıldı. HKAB, AZB ve BCC maddelerinin  $k_s$  değerleri, Bölüm 3.2.17’de anlatıldığı gibi anodik pikin olmadığı durumlarda kullanılan Klingler Kochi Tekniği (Eşitlik 3.7), Nicholson Tekniği (Eşitlik 3.8), ve Laviron Tekniği (Eşitlik 3.9) kullanılarak hesaplandı. Hem asidik hem de bazik pH değerlerinde HKAB maddesine ait  $k_s$  değerinin hesaplanmasında anodik pikin gözlemediği durumlarda Nicholson Tekniği kullanılırken, anodik pikin olmadığı durumlarda Klingler-Kochi Tekniğine göre anodik pikin gözlenmediği durumlarda kullanılan formülden yararlanıldı. AZB’nin  $k_s$  değerinin hesaplanmasında asidik ortamda Laviron Tekniği, bazik ortamda Nicholson Tekniği kullanılırken, BCC için asidik ortamda Nicholson Tekniği, bazik ortamda Laviron Tekniği kullanıldı. Klingler Kochi ve Laviron teknikleriyle elde edilen  $k_s$  değerleri  $v^{1/2}$ ’ye karşı, Nicholson Tekniği kullanılarak hesaplanan  $k_s$  değerleri  $\Delta E_p \times n$  değerlerine karşı grafiğe geçirildi. Yüksek tarama hızlarında  $k_s$ ’in tarama hızından

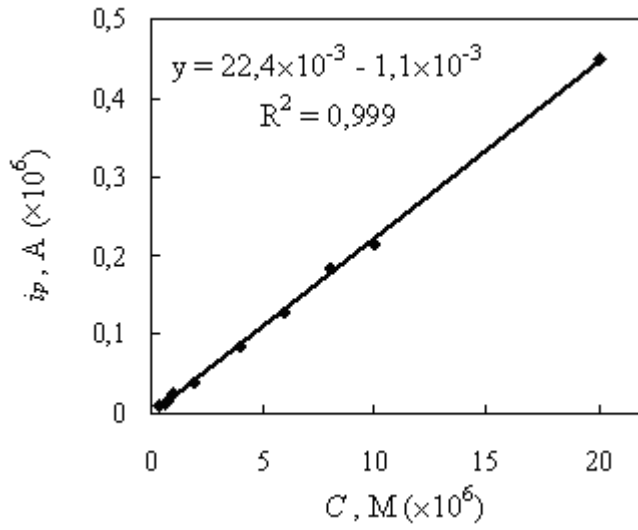
bağımsız olan değerlerinin ortalaması alınarak elektrot reaksiyonlarının tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez olduğuna karar vermek için standart heterojen hız sabitleri için Bölüm 4.1.2.4'te verilen aralıklardan yararlanıldı. Buna göre, HKAB maddesinin asidik pH değerinde görülen ikinci ve dördüncü indirgenme piklerinden hesaplanan  $k_s$  değerlerinin,  $0,004 \text{ v}^{1/2}$ 'den küçük olması bu piklere ait indirgenmenin tersinmezliğinin, birinci ve üçüncü piklerden hesaplanan  $k_s$  değerlerinin  $0,23 \text{ v}^{1/2} \geq k_s \geq 0,004$  aralığında olması, bu piklere ait indirgenmenin yarı tersinir olduğunun bir göstergesidir. HKAB maddesinin bazik pH değerinde gözlenen iki pikten hesaplanan  $k_s$  değerlerinin  $0,23 \text{ v}^{1/2} \geq k_s \geq 0,004$  aralığında olması, bu piklere ait indirgenmelerin yarı tersinir olduklarının bir göstergesidir (Lund 2001).

#### 4.2.3 Derişim çalışması

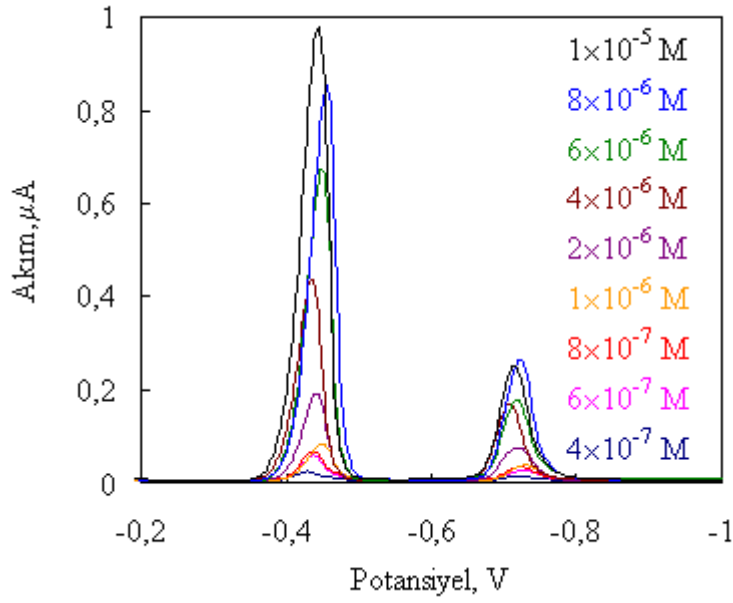
HKAB maddesinin sulu ortamda tayin edilip edilemeyeceğinin araştırılmasıyla ilgili yapılan asidik ve bazik ortam çalışmaları, hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında,  $4,0 \times 10^{-7}$ - $2,0 \times 10^{-5}$  M derişim aralığında çözeltileri hazırlanarak derişim çalışmaları yapıldı. Bu çözeltilerin, asılı cıva elektrotta, diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarına derişimin etkisi incelendi. Bu çözeltiler için elde edilen voltamogramlar ve  $i_p^k$ -C grafikleri Şekil 4.42, 4.43, 4.44 ve 4.45'de verildi. Derişim çalışmaları pek çok kez tekrarlandı. Şekil 4.42 ve Şekil 4.44'den görüldüğü gibi,  $4,0 \times 10^{-7}$  M' dan daha seyreltik çözeltilerde piklerin kaybolduğu gözlemlendi. Bu maddelerle yapılabilecek tayinlerde kullanmak üzere, doğrusal çalışma aralığının bulunması için, akımla derişim arasındaki ilişkiyi veren kalibrasyon eğrileri çizildi (Şekil 4.43, Şekil 4.45). Voltamogramlardan asidik ortamda  $4 \times 10^{-7}$  M ile  $2 \times 10^{-5}$  M derişim aralığında kare dalga voltametriyle elde edilen sonuçlarda, bazik ortamda ise  $4 \times 10^{-7}$  M ile  $1 \times 10^{-5}$  M derişim aralığında diferansiyel puls voltametriyle elde edilen sonuçlarda daha iyi duyarlılık ve çalışma aralığı gözlemlendi. Bu sonuçlara göre asidik ortamda kare dalga voltametriyle elde edilen sonuçlar, bazik ortamda diferansiyel puls voltametri ile elde edilen sonuçlar kullanılarak HKAB maddesinin tayini için bir yöntem geliştirilebileceği söylenebilir.



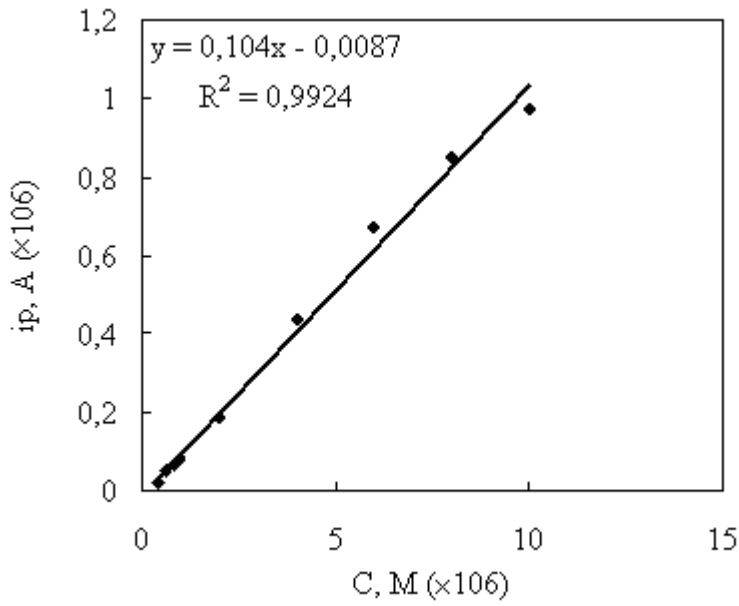
Şekil 4.42 HKAB maddesinin pH=3,5'te hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan kare dalga voltamogramları



Şekil 4.43 HKAB maddesinin 2. pikinin pH=3,5'te hacimce % 50 DMSO - % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının derişim ile değişimi



Şekil 4.44 HKAB maddesinin pH=9,4'te hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls voltamogramları



Şekil 4.45 HKAB maddesinin 2. pikinin pH=9,4'te hacimce % 50 DMSO - % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının derişim ile değişimi

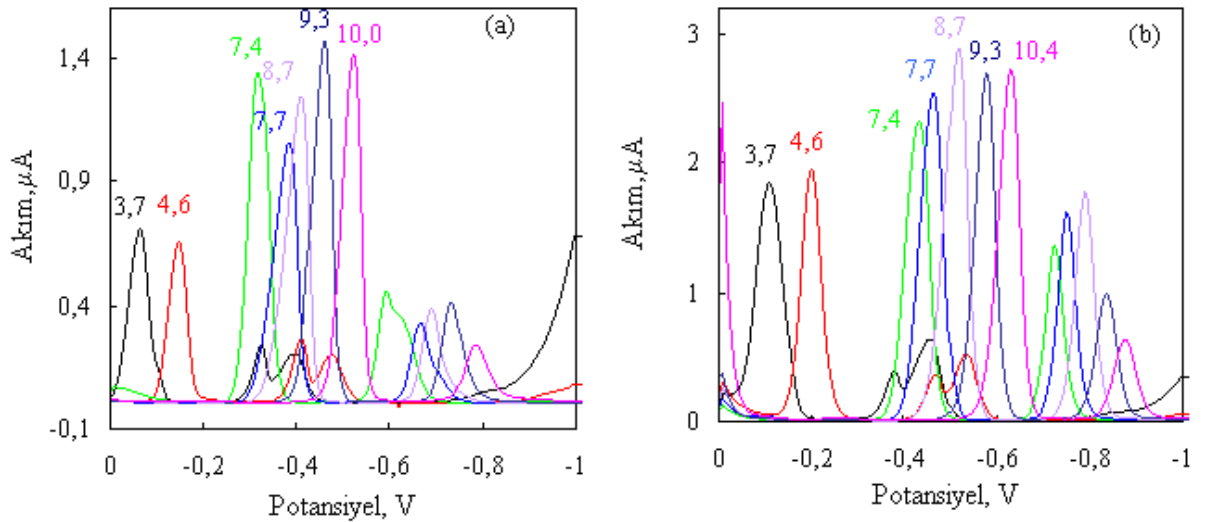
Çizelge 4.8 Hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında incelenen HKAB, AZB ve BCC maddelerinin, asılı cıva elektrot için hesaplanan difüzyon katsayıları, bulk elektrolizle hesaplanan aktarılan elektron sayıları, heterojen hız sabitleri

Madde	pH	Bulk elektrolizle hesaplanan elektron sayıları, $n$			Difüzyon katsayısı, $D \text{ cm}^2/\text{s}$		Standart heterojen hız sabiti, $k_s$ , cm/s			
		1. pik	2. pik	3. pik	1. pik	1. pik	2. pik	3. pik	4. pik	
HKAB	3,5	$2,2 \pm 0,03$	$1,9 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	$1,47 \times 10^{-7}$ $\pm 1,22 \times 10^{-8}$	$1,318 \times 10^{-3}$ $\pm 4,58 \times 10^{-5}$	$2,24 \times 10^{-7}$ $\pm 5,62 \times 10^{-9}$	$1,205 \times 10^{-3}$ $\pm 1,04 \times 10^{-5}$	$6,31 \times 10^{-7}$ $\pm 1,54 \times 10^{-8}$	
	9,4	$1,7 \pm 0,07$	$1,7 \pm 0,1$		$1,66 \times 10^{-6} \pm$ $4,59 \times 10^{-9}$	$0,0499 \pm 0,0238$	$0,047342 \pm 0,0267$			
AZB	3,5		$1,8 \pm 0,2$		$1,63 \times 10^{-7}$ $\pm 7,24 \times 10^{-8}$		$2,595 \pm 0,0269$			
	8,6		$1,8 \pm 0,2$		$2,17 \times 10^{-7} \pm$ $8,16 \times 10^{-8}$		$1,379 \times 10^{-3} \pm 2,12 \times 10^{-3}$			
BCC	3,5		$1,7 \pm 0,05$		$1,23 \times 10^{-7}$ $\pm 2,14 \times 10^{-8}$		$1,386 \times 10^{-3} \pm 1,127 \times 10^{-5}$			
	8,4		$1,8 \pm 0,06$		$2,42 \times 10^{-6} \pm$ $1,06 \times 10^{-6}$		$2,8959 \pm 1,08 \times 10^{-3}$			

#### 4.2.4 Pik akımı ve pik potansiyellerine pH'nın etkisi

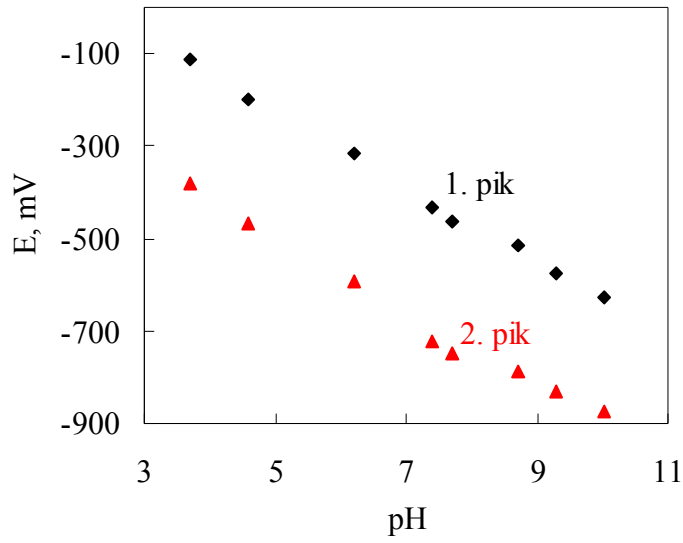
İncelenen HKAB maddesinin pik akımı ve pik potansiyellerine pH'nın etkisini incelemek amacıyla, kare dalga ve diferansiyel puls voltamogramlarından yararlanıldı (Şekil 4.46). BR tamponu ve 0,20 M NaOH kullanılarak farklı pH'larda hazırlanan 5,0 mL'lik  $2 \times 10^{-5}$  M çözeltilerde çalışıldı. Elde edilen pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimi grafiğe geçirildi (Şekil 4.47-4.48). pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatife kaydığı ve pik akımlarının da giderek arttığı görüldü. Bu da, elektrot reaksiyonunda hidrojen iyonunun (protonun) yer aldığını göstermektedir (Malik 1982, Kameswara Rao *et al.* 1988, Ismail 1991, El-Hallag *et al.* 2000, Baymak *et al.* 2004, Çakır vd. 2005). Ayrıca, pik potansiyelinin pH ile değişiminde farklı eğimlerde doğrusal kısımların gözlenmesi de indirgenme olayında hidrojen iyonlarının rol aldığının bir başka göstergesidir (Ismail 1991).

pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatife kayması da, elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu göstermektedir (Baymak 2004, Çakır *et al.* 2005).

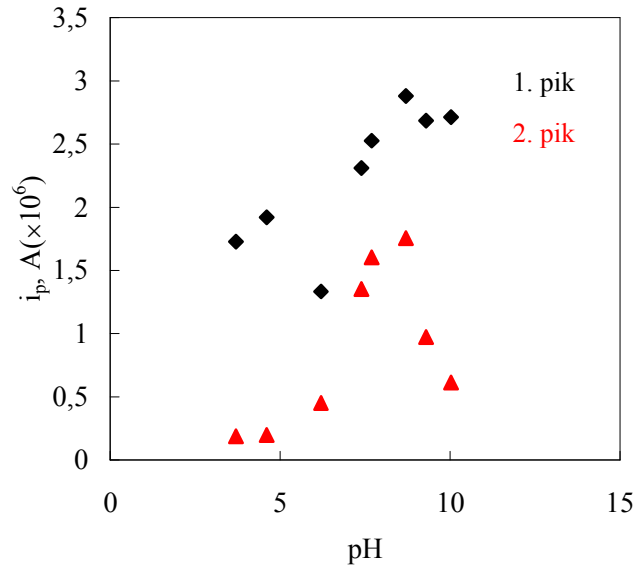


Şekil 4.46  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB maddesinin hacimce % 50 DMSO - % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta farklı pH değerlerinde alınan (a) diferansiyel puls, (b) kare dalga voltamogramları





Şekil 4.47  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB maddesinin 1. ve 2. piklerinin hacimce % 50 DMSO-%50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi



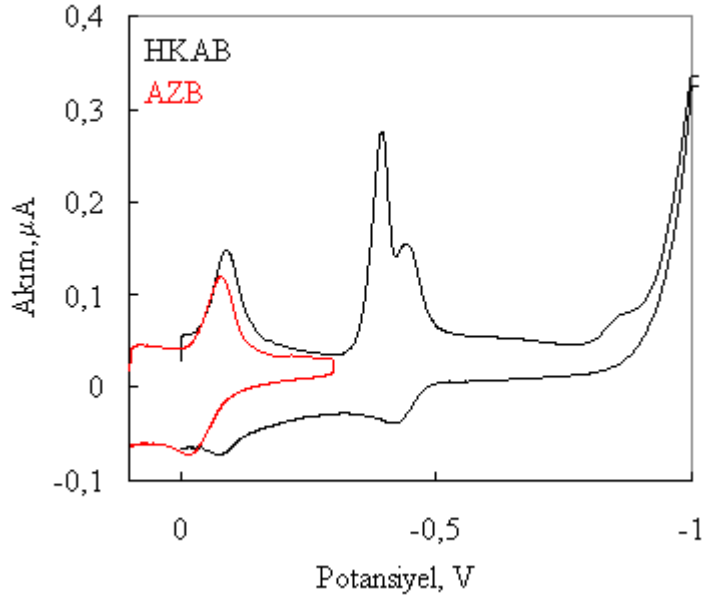
Şekil 4.48  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB maddesinin hacimce % 50 DMSO- % 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi

#### 4.2.5 Asılı cıva elektrotta % 50 DMSO-% 50 su ortamında asidik pH değerlerindeki olası reaksiyon mekanizmasının önerilmesi

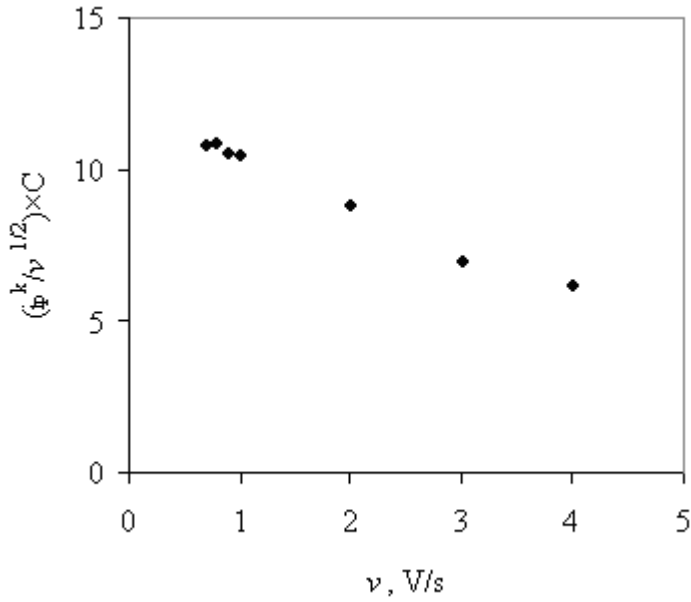
Bölüm 4.1.2.1’de anlatıldığı gibi yapılan bulk elektroliz sonunda her bir pikin 2 elektronluk bir indirgenmeye ait olduğu görüldü. Asılı cıva elektrot yüzeyindeki asidik pH değerlerinde gerçekleşen indirgenme mekanizmasının hangi elektroaktif grup üzerinden başladığının belirlenmesi için, HKAB, AZB ve BCC’nin % 50 DMSO % 50 su ortamında 100 tarama hızında alınan CV voltamogramlarından yararlanıldı. Aşağıda HKAB’ye ve AZB’e ait voltamogramlar verildi (Şekil 4.49). Şekil 4.49’da verilen voltamogramlara bakıldığında HKAB’nin ilk indirgenme pikinin AZB’ye ait indirgenme piki ile bire bir çakıştığı görüldü. Buna dayanarak indirgenmenin, HKAB molekülünde bulunan AZB’e ait -N=N- bağına 2 elektron aktarılmasıyla başladığı düşünüldü.

Yapılan incelemeler sonucunda, birinci elektron aktarım basamağından sonra bir kimyasal basamağın yer alıp almadığına, akım fonksiyonu grafikleri çizilerek karar verildi. Şekil 4.50’de, HKAB’nin birinci piki için elde edilen  $(i_p/v^{1/2})C-v$  grafikleri verildi. Grafiklerden görüldüğü gibi, akım fonksiyonu tarama hızıyla azalmaktadır. Bu azalma, elektron aktarım basamağından sonra bir kimyasal basamağın olduğunu ve birinci pike ait elektrot reaksiyon mekanizmasının EC olduğunu göstermektedir (Şekil 4.51) (Nicholson and Shain 1964)

Ayrıca HKAB’nin birinci pikine ait pik akımı ve pik potansiyellerinin pH ile değişim grafikleri incelendiğinde, pH arttıkça, pik potansiyellerinin negatife kaydığı ve pik akımlarının da giderek arttığı görüldü (Şekil 4.47-4.48). Bu da, elektrot reaksiyonunda hidrojen iyonunun yer aldığını desteklemektedir. (Malik 1982, Kameswara Rao *et al.* 1988, Ismail 1991, El-Hallag *et al.* 2000, Baymak *et al.* 2004, Çakır *et al.* 2005).

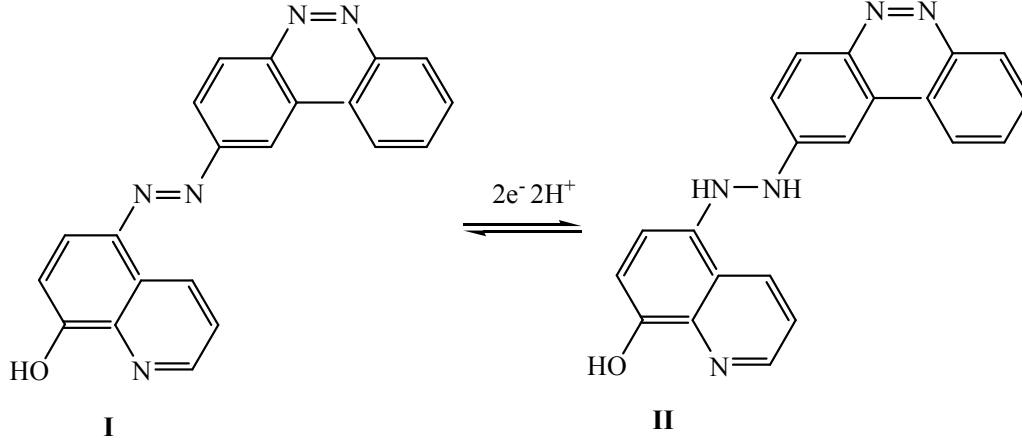


Şekil 4.49 HKAB ve AZB'nin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları:  
( $C: 2,0 \times 10^{-5}$  M;  $v: 0,1$  V/s,  $pH \approx 3,5$ ).



Şekil 4.50  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB'nin  $pH=3,5$ 'te birinci pikine ait % 50 DMSO % 50 su ortamında  $(i_p/v^{1/2})C$ -  $v$  grafiği

Yukarıda elde edilen verilere göre, HKAB'nin asidik ortamda asılı cıva elektrotta % 50 DMSO-% 50 su ortamında olası birinci indirgenme basamağı verildi (Şekil 4.51).

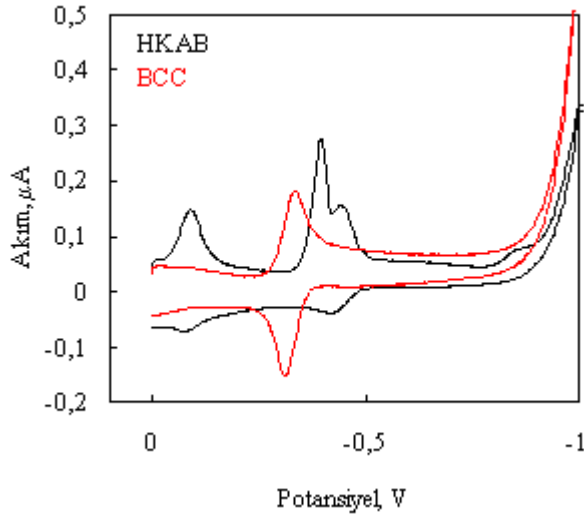


Şekil 4. 51 HKAB maddesinin, pH=3,5'te % 50 DMSO % 50 su ortamında, asılı cıva elektrottaki birinci indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması

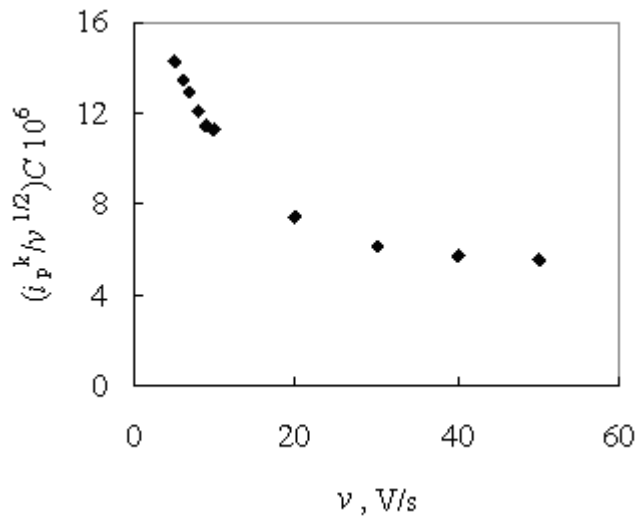
Bölüm 3.2.14'de anlatıldığı gibi, yapılan bulk elektroliz sonunda 2 elektronun aktarıldığı ikinci indirgenmenin HKAB molekülünün BCC halkasına ait N=N bağından olduğu düşünüldü. Bu düşüncemizi doğrulamak için asılı cıva elektrotta 100 tarama hızında  $2 \times 10^{-5}$  M'lık HKAB ve BCC'nin CV voltamogramları alındı (Şekil 4.52). HKAB'nin ikinci indirgenme piki ile BCC'nin indirgenme pikinin potansiyelinin birbirine çok yakın olduğu görüldü. Sonuç olarak, HKAB molekülündeki ikinci basamakta indirgenme reaksiyonunun BCC halkası üzerinden gerçekleşebileceği düşünüldü.

HKAB molekülündeki BCC halkasına 2 elektron aktarılmasına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun olup olmadığına, birinci indirgenme basamağında olduğu gibi akım fonksiyonu grafikleri çizilerek karar verildi. HKAB'nin ikinci piki için elde edilen  $(i_p/v^{1/2})C$ -  $v$  grafiği verildi. (Şekil 4.53). Grafikten görüldüğü gibi, akım fonksiyonu tarama hızıyla azalmaktadır. Bu azalma, bize elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal basamağın olduğunu ve ikinci pike ait elektrot reaksiyon mekanizmasının da EC olduğunu gösterdi. (Nicholson and Shain 1964).

Ayrıca, Bölüm 4.2.4’de anlatılan HKAB’nin pik akımlarının ve pik potansiyellerinin pH ile değişimi incelendiğinde HKAB’nin ikinci pikine ait pik potansiyellerinde pH arttıkça daha negatif değerlere kaydığı ve pik akımlarında pH ile arttığı görüldü (Şekil 4.47-Şekil 4.48). Bu da HKAB’nin ikinci pikine ait elektrot reaksiyonunda protonun yer aldığını düşündürdü.

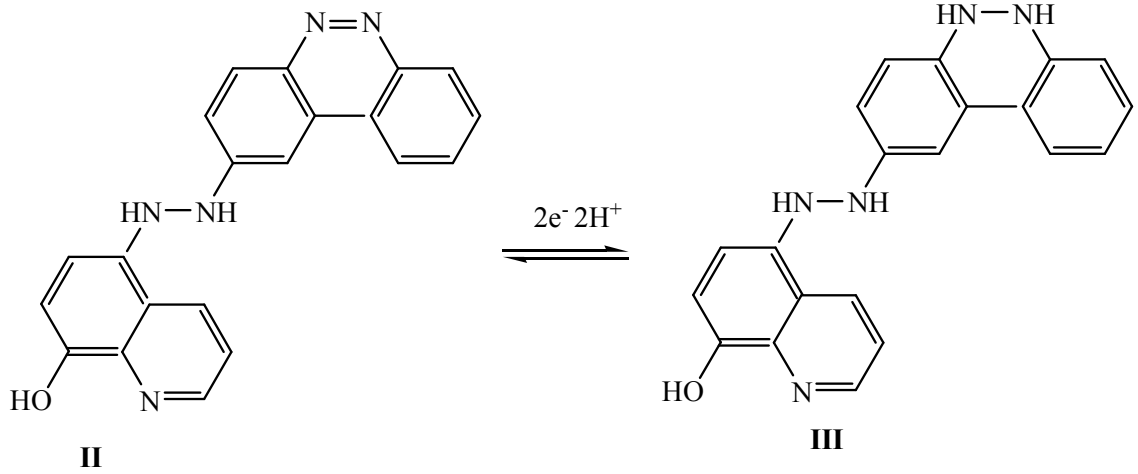


Şekil 4.52 HKAB ve BCC’nin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları: ( $C:2,0 \times 10^{-5}$  M;  $v:0,1$  V/s, pH=3,5)



Şekil 4.53  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB’nin 2. pikine ait % 50 DMSO % 50 su ortamında  $(i_p^k/v^{1/2})C - v$  grafiği

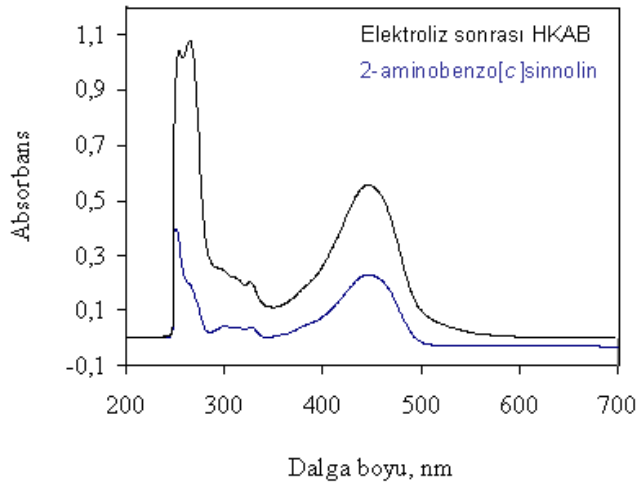
Elde edilen bu sonuçlardan asidik pH değerlerinde HKAB'nin ikinci pikine ait  $2e^-$ 'luk olası indirgenme mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu düşünüldü (Şekil 4.54).



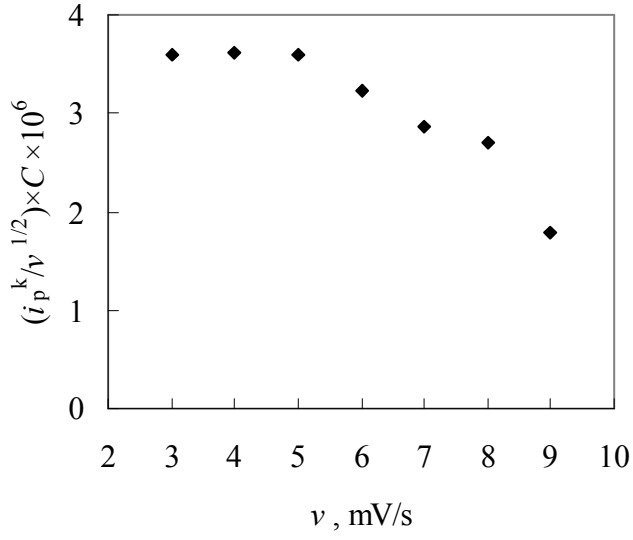
Şekil 4. 54 HKAB maddesinin, pH=3,5'te % 50 DMSO % 50 su ortamında, asılı cıva elektrottaki ikinci indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması

% 50 DMSO % 50 su ortamında asidik ortamda asılı cıva elektrotta HKAB'nin son pikinin bulk elektrolizinde  $2e^-$  aktarıldığı bulundu. Bu elektron aktarımı ile molekülün aminlere parçalanma yoluyla indirgenebileceği düşünüldü. Bu düşüncemizi destekleyici bilgi elde etmek için, bulk elektroliz sonunda olduğu düşünülen 2-aminobenzo[c]sinnolin referans madde olarak kullanıldı. 2-aminobenzo[c]sinnolinin % 50 DMSO-% 50 BR ortamında çözeltisi hazırlandı. HKAB'nin % 50 DMSO-% 50 su ortamında asidik pH değerinde -1,0 V'da yapılan bulk elektrolizi sonunda elde edilen çözeltisi ile referans madde olarak kullanılan 2-aminobenzo[c]sinnolinin 200 nm-800 nm dalga boyu aralığında UV/görünür bölge spektrumu kaydedildi. Elektroliz sonrası elde edilen çözeltinin UV/görünür bölge spektrumunda, 446nm ve 264 nm dalga boylarında iki pik gözlemlendi. Referans madde olarak kullanılan 2-amino benzo[c]sinnolinin kaydedilen UV görünür bölge spektrumunda aynı piklere rastlanması, olası indirgenme mekanizmasında bağ kırılması ile ilgili aminlerin oluştuğunu destekledi (Şekil 4.55).

Ayrıca, bulk elektroliz sonunda elde edilen çözelti ile olası indirgenme sonucunda oluştuğu düşünülen aminlerden biri olan 2-aminobenzo[c]sinnolin molekülünün ince tabaka kromatogramları alındı ve alıkonma faktörleri ( $R_f$ ) hesaplandı. Bulk elektroliz sonucunda oluşan ürünler ile referans maddenin aynı  $R_f = 0,35$  değerine sahip olduğu görüldü. Bu sonuca göre, elektroliz sonucunda oluşan ürünlerden (aminler) birinin 2-aminobenzo[c]sinnolin olduğu ve önerilen mekanizmayı desteklediği sonucuna varıldı. Üçüncü indirgenme reaksiyonuna eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun varlığı araştırıldı. Bu amaçla, üçüncü pike ait akım fonksiyonu grafiği çizildi (Şekil 4.56). Şekil 4.56'da görüldüğü gibi akım fonksiyonu tarama hızı ile azalmaktadır. Bu sonuç, elektron aktarım basamağına eşlik eden bir protonlanma reaksiyonunun varlığını gösterdi.

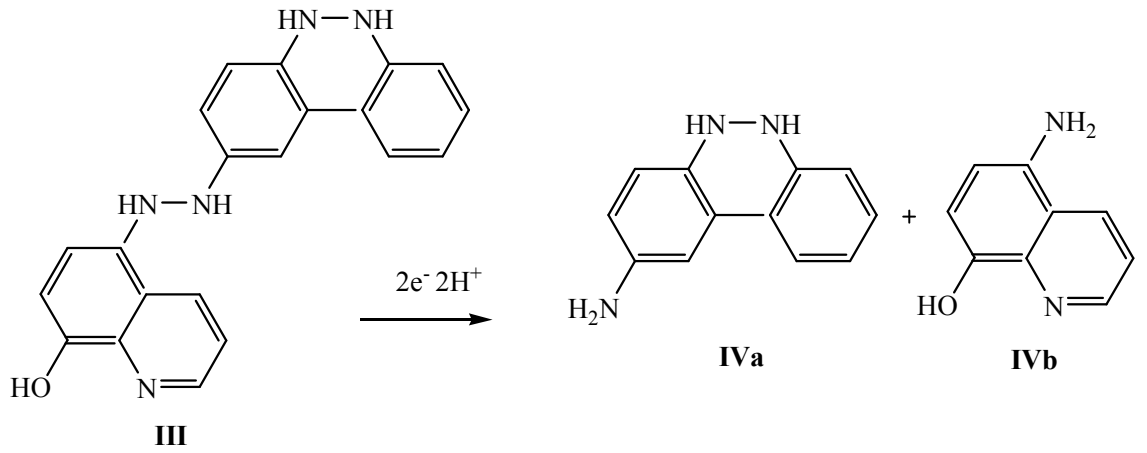


Şekil 4.55 Bulk elektroliz sonrası elde edilen HKAB çözeltisinin ve standart madde 2-aminobenzo[c]sinnolinin UV/görünür bölge spektrumu (pH=3,5)



Şekil 4.56  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB'nin 3. pikine ait % 50 DMSO % 50 su ortamında  $(i_p^k/v^{1/2})C$ -  $v$  grafiği

Bu sonuçlara göre, üçüncü indirgenmeye ait olası reaksiyon mekanizması Şekil 4.57'de verildi:



Şekil 4.57 HKAB maddesinin, pH=3,5'de % 50 DMSO % 50 su ortamında, asılı cıva elektrottaki üçüncü indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması

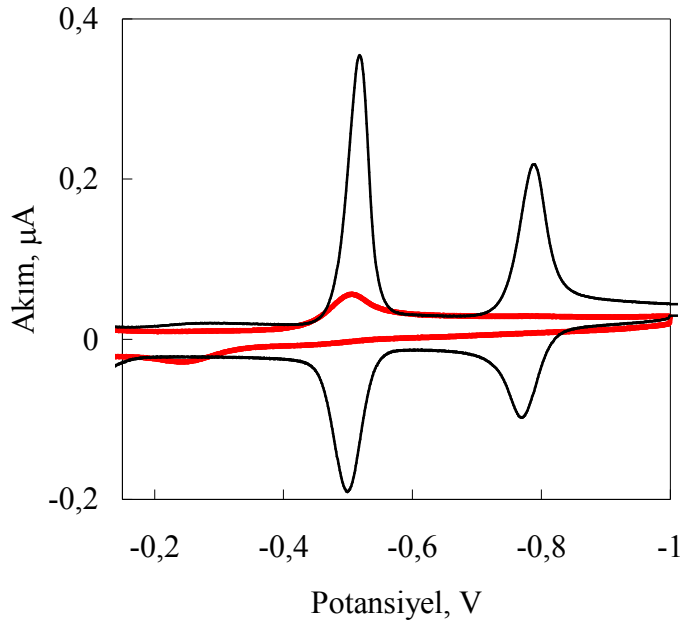


#### 4.2.6 Asılı cıva elektrotta % 50 DMSO-% 50 su ortamında bazik pH değerlerindeki olası reaksiyon mekanizmasının önerilmesi

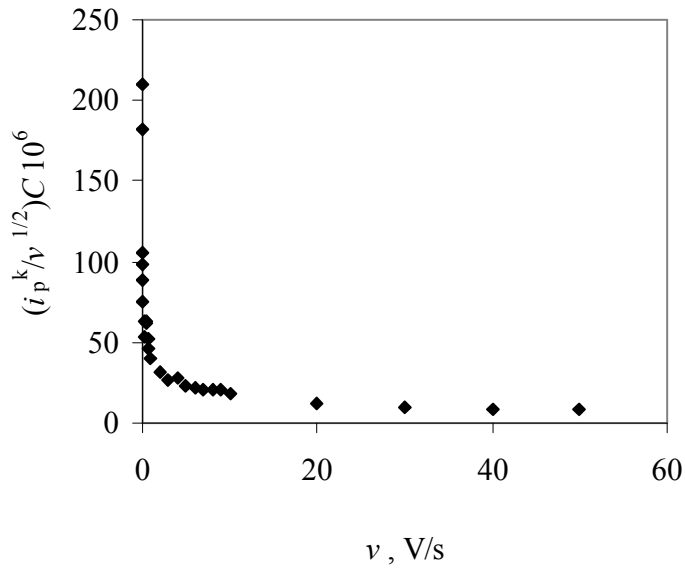
Asılı cıva elektrotta % 50 DMSO % 50 su ortamında bazik pH değerlerinde, Bölüm 3.2.14'de anlatıldığı gibi yapılan bulk elektroliz sonunda her iki pike ait aktarılan elektron sayısı 2 olarak bulundu. İndirgenmenin hangi elektroaktif grup üzerinden başladığının belirlenmesi için, HKAB, AZB ve BCC'nin asılı cıva elektrotta % 50 DMSO % 50 su ortamında 100 tarama hızında alınan CV voltamogramlarından yararlanıldı. İndirgenmenin asidik ortamda olduğu gibi azo grubuna ait N=N bağına iki elektron aktarılmasıyla başlayabileceği düşünüldü. Bu nedenle, önce HKAB ve AZB moleküllerinin dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 4.58). Şekil 4.58'de verilen voltamogramlara bakıldığında HKAB'nin ilk indirgenme pikinin AZB'ye ait indirgenme piki ile üst üste çakıştığı görüldü. Buna dayanarak indirgenmenin, HKAB molekülünde bulunan AZB'e ait N=N bağına 2 elektron aktarılmasıyla başladığı düşünüldü.

Birinci elektron aktarım basamağından sonra, bir kimyasal reaksiyon gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek için, akım fonksiyonu grafiği çizildi (Şekil 4.59).  $i_p^k/v^{1/2} \times C-v$  grafiği incelendiğinde,  $i_p^k/v^{1/2} \times C$  oranının tarama hızı ile azaldığı görüldü. Bu da, elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun varlığını gösterdi (Nicholson and Schain 1964).

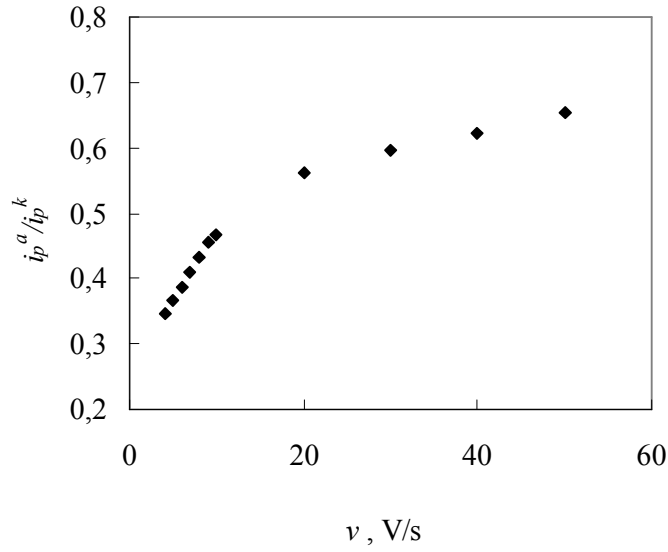
Ayrıca  $i_p^a/i_p^k$  oranının 1'e yaklaşması ve sabit kalması EC mekanizmasının kriterlerinden biridir. Şekil 4.60'da HKAB'nin birinci pikine ait  $i_p^a/i_p^k -v$  grafiği verildi. HKAB'nin 1. pikine ait  $i_p^a/i_p^k$  oranının artarak 0,7'ye yaklaşması elektron aktarım basamağından sonra bir kimyasal basamağın olduğunu gösterdi.



Şekil 4.58 HKAB ve AZB'nin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları ( $C: 2,0 \times 10^{-5}$  M;  $v: 0,1$  V/s, pH=9,40).

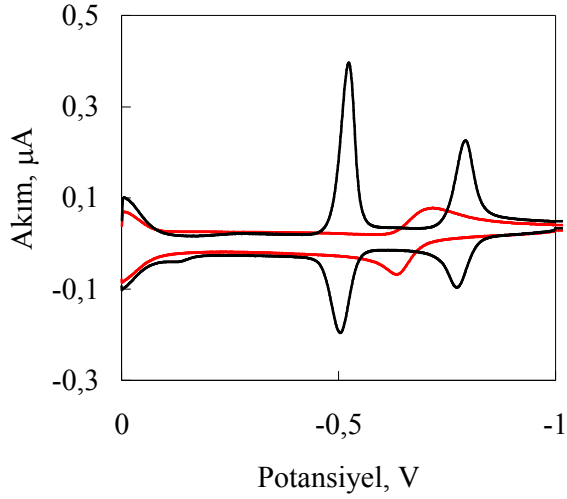


Şekil 4.59  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB'nin pH=9,4'te 1. pikine ait % 50 DMSO % 50 su ortamında  $(i_p^k/v^{1/2}) \times C$ - $v$  grafiği

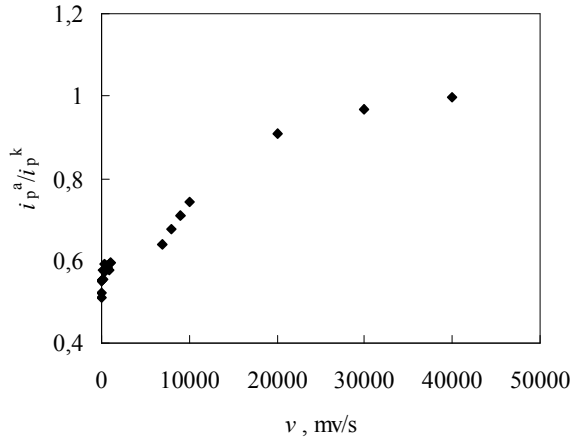


Şekil 4.60  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB'nin pH=9,4'te 1. pikine ait % 50 DMSO % 50 su ortamında  $i_p^a/i_p^k$ -v grafiği

İkinci indirgenme pikine ait elektrot reaksiyonunun hangi elektroaktif grup üzerinden yürüdüğünü belirlemek için HKAB ve BCC'nin dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 4.61). Şekil 4.61 incelendiğinde HKAB'nin ikinci piki ile BCC'nin indirgenme pikinin indirgenme potansiyellerinin birbirine yakın olduğu görüldü. Bu da elektrot reaksiyonunda ikinci indirgenmenin BCC'ye ait N=N grubundan olduğunu düşündürdü. İkinci pike ait elektrot reaksiyonunda elektron aktarımından sonra bir kimyasal reaksiyonun oluşup oluşmadığını belirlemek için EC mekanizmasının kriterlerinden biri olan  $i_p^a/i_p^k$  oranının tarama hızı ile değişimini veren grafik çizildi (Şekil 4.62). Grafikten görüldüğü gibi,  $i_p^a/i_p^k$  oranının tarama hızı ile artarak 0,86'ya yaklaşması elektron aktarımından sonra bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiğini gösterdi.



Şekil 4.61 HKAB ve BCC'nin hacimce % 50 DMSO-% 50 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları ( $C:2,0 \times 10^{-5}$  M;  $v: 0,1$  V/s, pH=9,4)

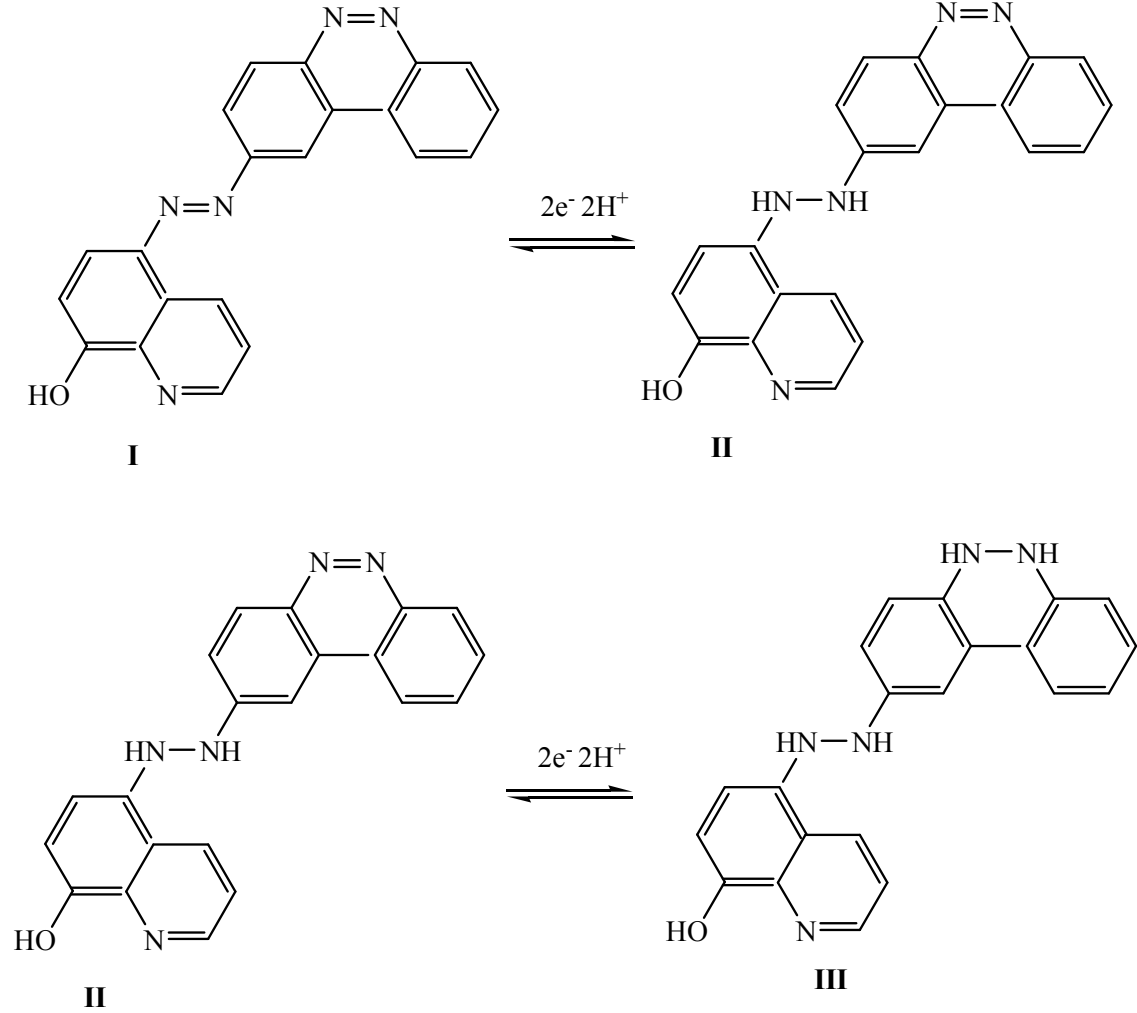


Şekil 4.62  $2,0 \times 10^{-5}$  M HKAB'nin pH=9,4'te 2. pikine ait % 50 DMSO-% 50 su ortamında  $i_p^a/i_p^k$ -v grafiği

Elde edilen bu sonuçlara göre, asılı cıva elektrotta % 50 DMSO-% 50 su ortamında bazik pH değerinde gerçekleşen elektrot reaksiyon mekanizması ECEC olarak belirlendi. Buna göre önerilen elektrot reaksiyon mekanizması Şekil 4.63'de verildi.

HKAB maddesinin asılı cıva elektrotta % 50-DMSO % 50 su ortamında bazik pH değerlerinde gözlenen her biri 2 elektronlu iki pik ile indirgenmenin maddenin hidrazo

formunda kaldığı düşünülür. Bu durum literatürde benzer moleküller ile uyum içindedir (Menek vd. 2004, Menek ve Karaman 2005, Menek ve Karaman 2006).



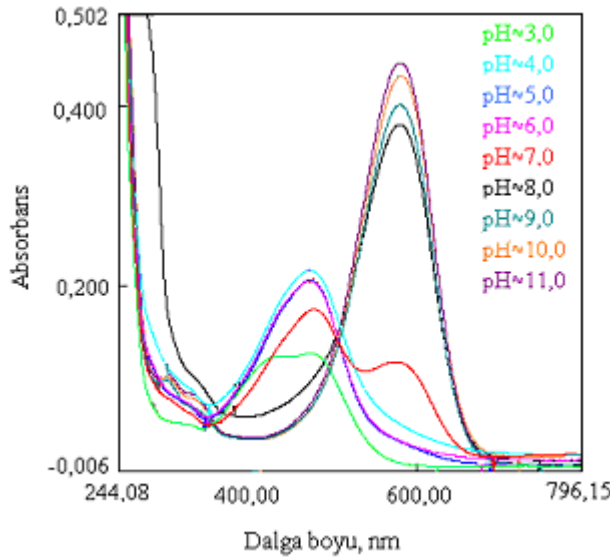
Şekil 4. 63 HKAB maddesinin, pH=9,4'te % 50 DMSO-% 50 su ortamında, asılı cıva elektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması

### 4.3 DMSO-Su Ortamında Yapılan Spektrofotometrik Çalışmalar

Tez çalışmasının bu bölümünde HKAB bileşiğinin spektrofotometrik özelliklerinin incelenmesi amaçlandı. Çizelge 4.1'den de görüleceği gibi, bu bileşiğin yapısında geçiş metal iyonları ile kompleks yapmaya uygun 8-hidroksi kinolin grubu bulunmaktadır. Bu nedenle bu bileşiğin pek çok geçiş metal iyonu ile kompleks verebileceği ve bu

kompleks oluşumundan yararlanarak metal iyonlarının nicel tayininin yapılabileceği düşünüldü.

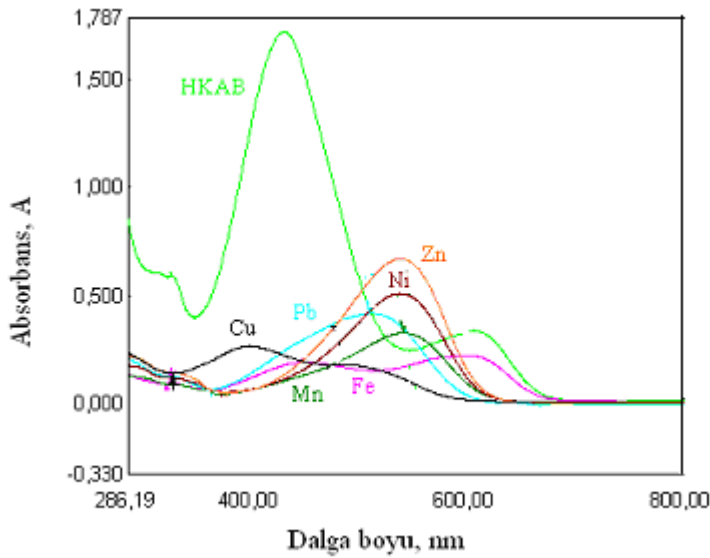
Öncelikle bu bileşiğe ait UV/görünür bölge spektrumları incelendi. Bu amaçla 3,0-11,0 arasında çeşitli pH'larda HKAB'nin UV/görünür bölge spektrumu alındı (Şekil 4.64). Bu spektrumlar incelendiğinde, bu bileşiğe ait 400 nm-500 nm dalga boyu aralığında absorbands bandları görülürken, pH arttıkça (pH=7,0) bu absorbands bandına ilave olarak pH= 600 nm dalga boyunda ikinci bir absorbands bandının ortaya çıktığı görüldü. pH değeri daha da arttığında ise birinci absorbands bandı tamamen kaybolmakta ve 600 nm deki absorbands bandının şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu durum, bileşiğin asidik ortamdaki bandının fenolik hale ait olduğu, bazik ortamda oluşan bandın ise fenolat bandına ait olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4. 64  $1 \times 10^{-4}$  M HKAB maddesinin % 50 DMSO-% 50 BR tamponu karışımında farklı pH değerlerinde alınan UV görünür bölge spektrumları

Kompleks yapma yatkınlığının fazla olduğunu düşündüğümüz bu bileşiğin % 50 DMSO % 50 su ortamında çeşitli metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin UV/görünür bölge spektrumları alındı. Bu spektrofotometrik çalışmalarda % 50 DMSO % 50 su kullanılmasının nedeni ise metal iyonlarının genellikle sulu bulunmasıdır. Ortamın pH'sı ayarlanmadan Cu(II), Pb(II), Mn(II), Fe(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarıyla HKAB

maddesinin karıştırılmasıyla DMSO ortamında alınan UV/görünür bölge spektrumu Şekil 4.65’de verildi. Şekilden görüleceği gibi metal iyonlarının HKAB ile oluşturduğu komplekslerinin absorbans bandlarının birbirine çok yakın olduğu ve bu metal iyonlarını içeren karışımlarda herhangi bir metal iyonunun nicel tayininin doğrudan yapılamayacağı gösterdi. Bu durum bize metal iyonlarını bir arada bulunan çözeltilerden HKAB bileşiği kullanılarak bu metal iyonlarının herbiri veya herhangi birinin nicel tayini için bir yol aramamız gerektiğini düşündürdü. Literatür incelendiğinde absorbans bandları birbirine yakın olan bileşenlerin herhangi bir ön işlem gerektirmeden analizi için kemometrik yaklaşımının uygun olabileceği görüldü.



Şekil 4.65 HKAB ve HKAB metal karışımlarının DMSO ortamında UV/görünür bölge spektrumları

( $C_{HKAB}: 1 \times 10^{-4}$  M,  $C_{Metal\ iyonu}: 1 \times 10^{-5}$  M)

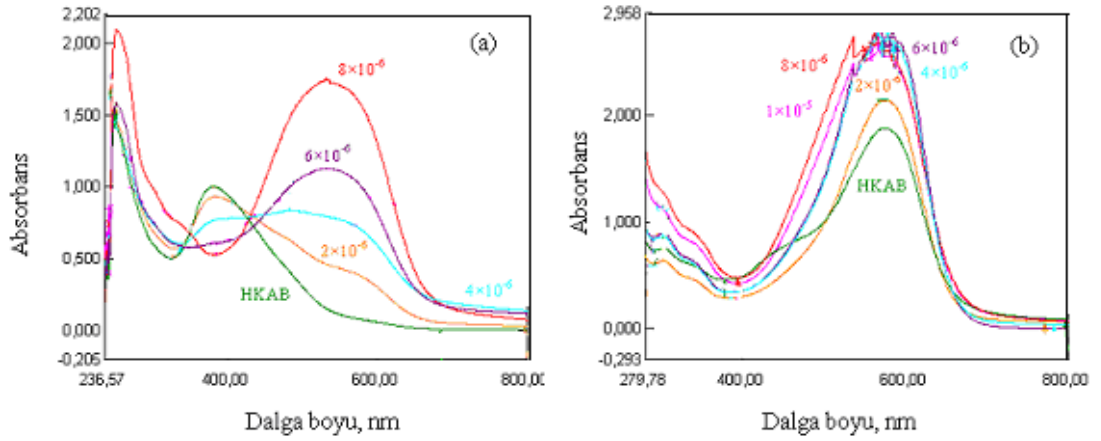
Bu amaçla, öncelikle tayinin yapılabileceği pH ve dalga boyu aralığı belirlendi. Bilindiği gibi pH kompleks oluşumunda en etkin parametrelerden biridir. Metal iyonlarının 8-hidroksikinolindeki azot ve fenolik oksijen üzerinden bağ yaparak kompleks oluşturduğu düşünülürse, yüksek pH’larda çalışmanın daha uygun olduğu kanaatine varılabilir. HKAB ile Ni(II) iyonu karışımının % 50 DMSO-% 50 su ortamında pH=5,0 ve pH=9,0’da UV/görünür bölge spektrumları çeşitli Ni(II) iyon derişimlerinde alındı ve Şekil 4.66’da verildi. Şekil 4. 66 incelendiğinde, pH=5,0’da

alınan spektrumlardan HKAB'nin 500 nm-700 nm aralığındaki absorbanı oldukça düşük olmasına rağmen, ortama Ni (II) iyonu ilave edildiğinde bu dalga boyu aralığında komplekse ait absorbanın arttığı görüldü. pH= 9,0'da ise bu dalga boyu aralığında HKAB'nin absorbanının oldukça yüksek olduğu ve ortama Ni(II) ilavesi ile absorbanda düzensiz değişimler izlendi. Bunun sonucunda, metal iyonlarının HKAB kullanılarak spektrofotometrik tayininde pH değerinin yaklaşık 5,0 civarında tutulmasının uygun olacağı kanantine varıldı.

Şekil 4.66'dan görüldüğü gibi asetik asit/asetat tamponu ile pH=5,0'e ayarlanan çözeltilerin kullanılmasının uygun olduğu düşünüldü. Bu amaçla, Bölüm 2.2.2.1 ve Çizelge 2.3'de verilen Blacket Purman'ın 5 seviyeli tasarımına göre bir seri çalışma seti çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin 200nm-800 nm dalga boyu aralığında UV/görünür bölge spektrumları kaydedildi ve bir nm aralıklarla absorbanları okundu. Ayrıca, Çizelge 3.4'de verilen bir seri numune seti çözeltilerinin spektrumları kaydedilerek 1 nm dalga boyu aralıklarla absorban değerleri okundu. Bu absorban verilerinden, çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri için 400 nm-600 nm dalga boyu aralığında 1 nm aralıklarla 200 noktada okunan absorban değerleri kullanıldı.

Bölüm 2.2.1'de açıklanan CLS, PCR ve PLS1 algoritmalarına göre okunan absorban değerlerine göre hazırlanan matris ve derişim matrisleri kullanarak önce kalibrasyon matrisi ve katsayıları hesaplandı, daha sonra yapay numune örnekleri için belirlenen dalga boyu aralığında yapılan ölçümler, bu matris ve katsayılar yardımıyla analiz edilerek bileşenlerin derişimleri CLS, PCR ve PLS1 yöntemleri kullanılarak hesaplandı. Hazırlanan karışımlara bu yöntemler uygulanarak ortalama % geri kazanım değerleri ve bağıl standart sapma değerleri hesaplandı. Bu hesaplamalarda, Excel programı kullanıldı.





Şekil 4. 66 HKAB-Ni karışımının % 50 DMSO-% 50 su karışımında (a) pH=5,0 ve (b) pH=9,0'da alınan UV görünür bölge spektrumları

#### 4.3.1 CLS yöntemi parametrelerinin değerlendirilmesi

CLS yöntemi ile her bir metal iyonu için geri kazanım ve bağıl standart sapma değerleri hesaplandı (Çizelge 4.10).

Karışımlardaki metallerin miktar tayini için CLS kalibrasyonunun hesaplanmasında çapraz validasyon işlemi PRESS değerleri elde edildi.

SEC değerleri gerçek ve tahmin edilen derişimler arasındaki ilişkiye dayalı olarak her bir metal iyonu için ayrı ayrı hesaplandı. Ayrıca, karışıma ilave edilen metal miktarları ile bulunan değerler grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğruların korelasyon katsayısı ( $R^2$ ), eğimi ve kesim noktası hesaplandı. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.9'da verildi. Gerçek derişimin değerlerinin tahmin edilen derişim değerlerine karşı çizilen doğrusal regresyon analiz grafikleri Cu(II), Ni(II) ve Fe(II) iyonları için Şekil 4.67'de verildi.

Elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda hesaplanan SEC değerlerinin mümkün olduğu kadar düşük olması istenir. Çizelge 4.9 incelendiğinde, Cu(II), Ni(II) ve Fe(II) iyonları için bulunan SEC değerlerinin diğer metal iyonlarına ait SEC değerlerinden küçük olduğu görüldü.

PRESS değerleri ise, her zaman minimum olması beklenmeyen değerlerdir. Çizelge incelendiğinde, Cu(II), Ni(II) ve Fe(II) iyonları için PRESS değerlerinin diğer iyonların hesaplanan PRESS değerlerinden daha küçük olduğu görüldü. Bu sonuç SEC değerleri ile uyum gösterdi.

Doğruların eğimi, konulan ile bulunan miktarlar arasındaki ilişkinin bir ölçüsüdür. Bu değerin 1'e yakın olması çalışmanın doğruluğunun yüksek olduğunu ifade eder. Çizelge 4.10'da verilen doğruların eğiminden Cu(II) ve Fe(II) iyonları için bulunan sonuçların doğruluğunun daha yüksek olduğu görüldü.

Çizelge 4.9 Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) karışımı analizinde uygulanan CLS yöntemindeki parametreler

Metal iyonları	SEC	R <sup>2</sup>	Kesim	Eğim	PRESS
Cu(II)	0,17	0,95	0,27	0,93	15,82
Ni(II)	0,25	0,95	0,73	0,81	34,37
Pb(II)	0,85	0,21	3,33	0,22	384,49
Zn(II)	1,11	0,96	2,25	1,59	648,78
Mn(II)	0,90	0,0057	6,34	0,14	433,06
Fe(II)	0,18	0,99	0,44	0,92	16,91

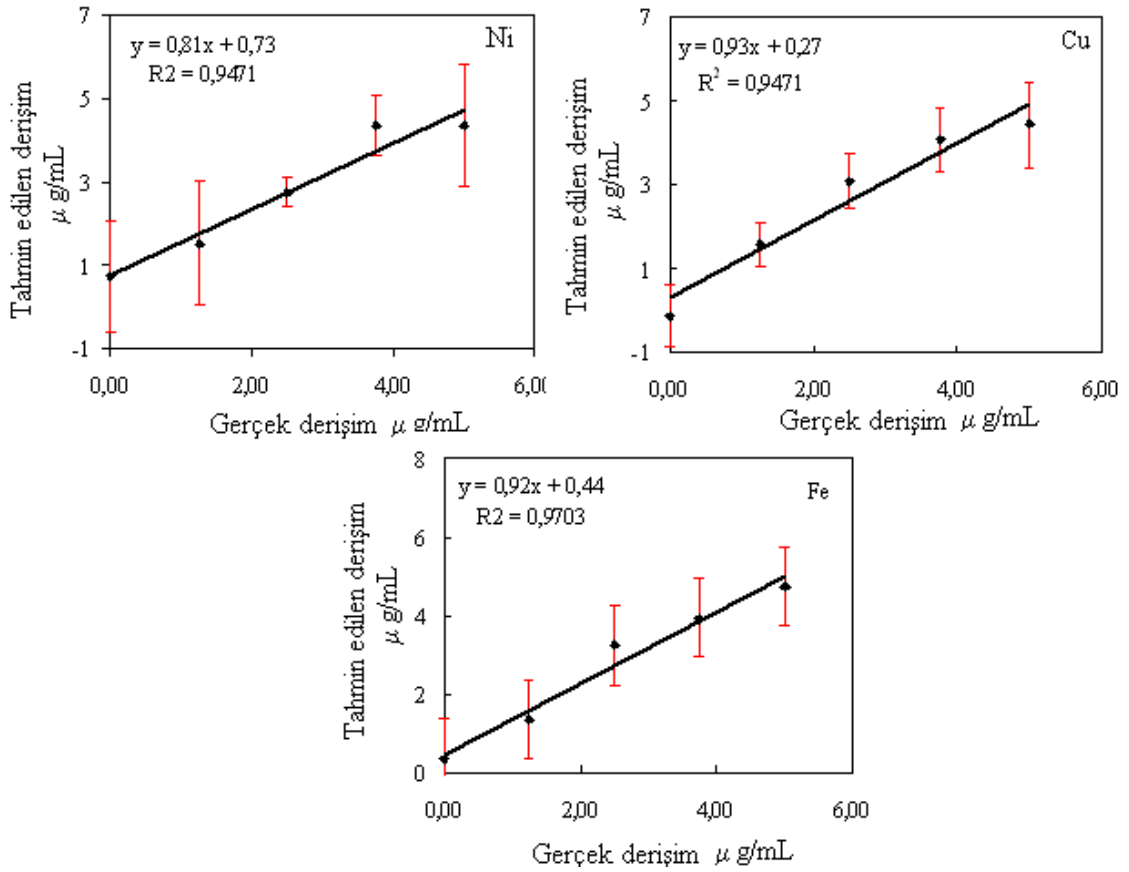
Çizelge 4.10 Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) içeren çelişma setleri için CLS yöntemiyle elde edilen ortalama % geri kazanım sonuçları

Numune	Konulan (µg/mL)						Bulunan (µg/mL)						Geri kazanım (µg/mL)					
	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe
T1	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	3,82	2,46	-0,22	1,93	4,98	3,16	152,68	98,37	-8,74	77,25	199,04	126,23
T2	2,50	0,00	0,00	5,00	1,25	5,00	3,32	0,60	2,01	6,17	0,04	4,20	132,87			123,37	2,94	83,92
T3	0,00	0,00	5,00	1,25	5,00	2,50	-0,17	-0,25	9,17	2,80	3,54	1,91			183,32	224,22	70,70	76,34
T4	0,00	5,00	1,25	5,00	2,50	1,25	-0,94	4,50	4,94	9,82	-0,81	0,54		89,91	395,47	196,46	-32,52	43,12
T5	5,00	1,25	5,00	2,50	1,25	1,25	5,78	-0,36	3,19	7,65	0,11	1,61	115,58	-28,77	63,82	305,96	8,95	128,78
T6	1,25	5,00	2,50	1,25	1,25	3,75	1,81	6,11	-1,47	-2,90	7,51	4,49	144,71	122,30	-58,83	-231,70	600,75	119,68
T7	5,00	2,50	1,25	1,25	3,75	5,00	3,83	2,56	1,24	3,18	1,83	3,83	76,63	102,39	99,11	254,10	48,76	76,68
T8	2,50	1,25	1,25	3,75	5,00	3,75	2,96	0,94	-2,32	1,72	8,08	4,25	118,57	75,38	-185,83	45,94	161,58	113,37
T9	1,25	1,25	3,75	5,00	3,75	2,50	0,87	0,94	0,91	4,70	5,52	2,91	69,66	75,40	24,14	93,96	147,14	116,23
T10	1,25	3,75	5,00	3,75	2,50	5,00	1,34	3,46	1,86	3,79	-0,45	5,25	107,04	92,31	37,16	101,00	-17,80	104,98
T11	3,75	5,00	3,75	2,50	5,00	5,00	3,13	2,56	2,38	8,91	-3,03	3,74	83,46	51,12	63,57	356,52	-60,54	74,83
T12	5,00	3,75	2,50	5,00	5,00	0,00	5,07	4,40	-2,09	1,53	6,12	0,73	101,30	117,43	-83,72	30,66	122,49	
T13	3,75	2,50	5,00	5,00	0,00	3,75	3,73	2,46	1,57	5,96	-0,71	3,32	99,54	98,41	31,47	119,28		88,62
T14	2,50	5,00	5,00	0,00	3,75	0,00	3,21	5,36	5,13	-0,37	2,33	-0,30	128,36	107,15	102,61		62,11	
T15	5,00	5,00	0,00	3,75	0,00	2,50	4,11	3,29	4,04	9,43	-6,10	1,86	82,30	65,75		251,35		74,37
T16	5,00	0,00	3,75	0,00	2,50	3,75	3,28	-0,47	7,24	5,56	-1,92	3,07	65,66		192,94		-76,92	81,75
T17	0,00	3,75	0,00	2,50	3,75	3,75	0,09	3,89	-0,27	1,87	5,92	4,49		103,66		74,66	157,75	119,78
T18	3,75	0,00	2,50	3,75	3,75	1,25	3,72	0,94	1,36	0,19	7,80	1,89	99,22		54,28	4,95	208,05	151,55

Çizelge 4.10 Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) içeren çelişma setleri için CLS yöntemiyle elde edilen ortalama % geri kazanım sonuçları (devam)

Numune	Konulan (µg/mL)						Bulunan (µg/mL)						Geri kazanım (µg/mL)						
	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	
<b>T19</b>	0,00	2,50	3,75	3,75	1,25	0,00	-0,71	2,87	9,16	6,69	-0,04	-0,97		115,00	244,29	178,42	-3,55		
<b>T20</b>	2,50	3,75	3,75	1,25	0,00	1,25	2,01	4,71	6,07	-3,40	4,43	1,25	80,24	125,59	161,84	-271,71		100,08	
<b>T21</b>	3,75	3,75	1,25	0,00	1,25	2,50	4,78	5,32	-0,31	-5,69	8,81	3,59	127,42	141,96	-24,41		704,83	143,49	
<b>T22</b>	3,75	1,25	0,00	1,25	2,50	0,00	4,89	2,88	5,51	-5,12	6,34	0,75	130,32	230,32		-409,64	253,43		
<b>T23</b>	1,25	0,00	1,25	2,50	0,00	0,00	2,27	2,88	11,34	-12,98	8,45	1,56	181,73		907,31	-519,34			
<b>T24</b>	0,00	1,25	2,50	0,00	0,00	5,00	0,99	3,22	8,26	-9,64	5,84	6,76		257,57	330,29			135,23	
<b>T25</b>	1,25	2,50	0,00	0,00	5,00	1,25	1,53	3,28	5,04	-1,86	6,45	1,38	122,73	131,27			128,95	110,79	
													$\bar{X}$	111,00	108,63	126,51	50,29	134,31	103,49
													<b>SS</b>	29,47	57,59	224,21	228,77	196,29	27,18
													<b>BSS</b>	26,55	53,02	177,23	454,94	146,15	26,26

$\bar{X}$  = Ortalama, SS= Standart sapma, BSS= Bağıl standart sapma



Şekil 4.67 Cu(II), Ni(II) ve Fe(II) metal iyonlarının gerçek derişimleri ile CLS yöntemi ile hesaplanan derişimlerine ait regresyon grafiği

#### 4.3.2 PCR yöntemi parametrelerinin değerlendirilmesi

PCR yöntemi ile hesaplanan geri kazanım ve bağıl standart sapma değerleri hesaplandı ve Çizelge 4.12’de verildi.

Karışımlardaki metallerin miktar tayini için PCR kalibrasyonun hesaplanmasında Bölüm 4.3.1.2’de anlatıldığı gibi çapraz validasyon işleminde PRESS ve SEC değerleri, gerçek ve tahmin edilen derişimler arasındaki ilişkiye dayalı olarak karışımda bulunan her bir metal iyonu için hesaplandı. Ayrıca, karışımda bulunan metallerin gerçek miktarlarına karşı hesaplanan değerler grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğruların korelasyon katsayısı ( $R^2$ ), eğimi ve kesim noktası hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11’de verildi. Ayrıca, Cu(II), Ni(II) ve Fe(II) iyonları için gerçek derişim

değerleri ile tahmin edilen derişim değerleri arasındaki doğrusal regresyon analiz sonuçları Şekil 4.68’de verildi.

PCR yönteminin kullanılmasıyla elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda hesaplanan SEC değerlerinin Cu(II), Ni(II),ve Fe(II) iyonları için oldukça küçük değerler olduğu görüldü (Çizelge 4.11). Ayrıca, PCR yöntemi ile elde edilen verilere göre hesaplanan SEC değerleri CLS yöntemiyle elde edilen SEC değerleri ile uyum gösterdi.

Çizelge 4.12 incelendiğinde, Cu(II), Ni(II) ve Fe(II) iyonları için hesaplanan PRESS değerlerinin diğer metal iyonları için hesaplanan PRESS değerlerinden oldukça küçük olduğu görüldü. Bu sonuç hesaplanan SEC ile uyum gösterdi. Çizelge 4.11’de verilen sonuçlar incelendiğinde Fe(II) iyonları için PCR yönteminin duyarlılığının CLS yöntemine göre daha yüksek olduğunu görüldü.

Çizelge 4.11 Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe karışımı analizine uygulanan PCR yöntemindeki parametreler

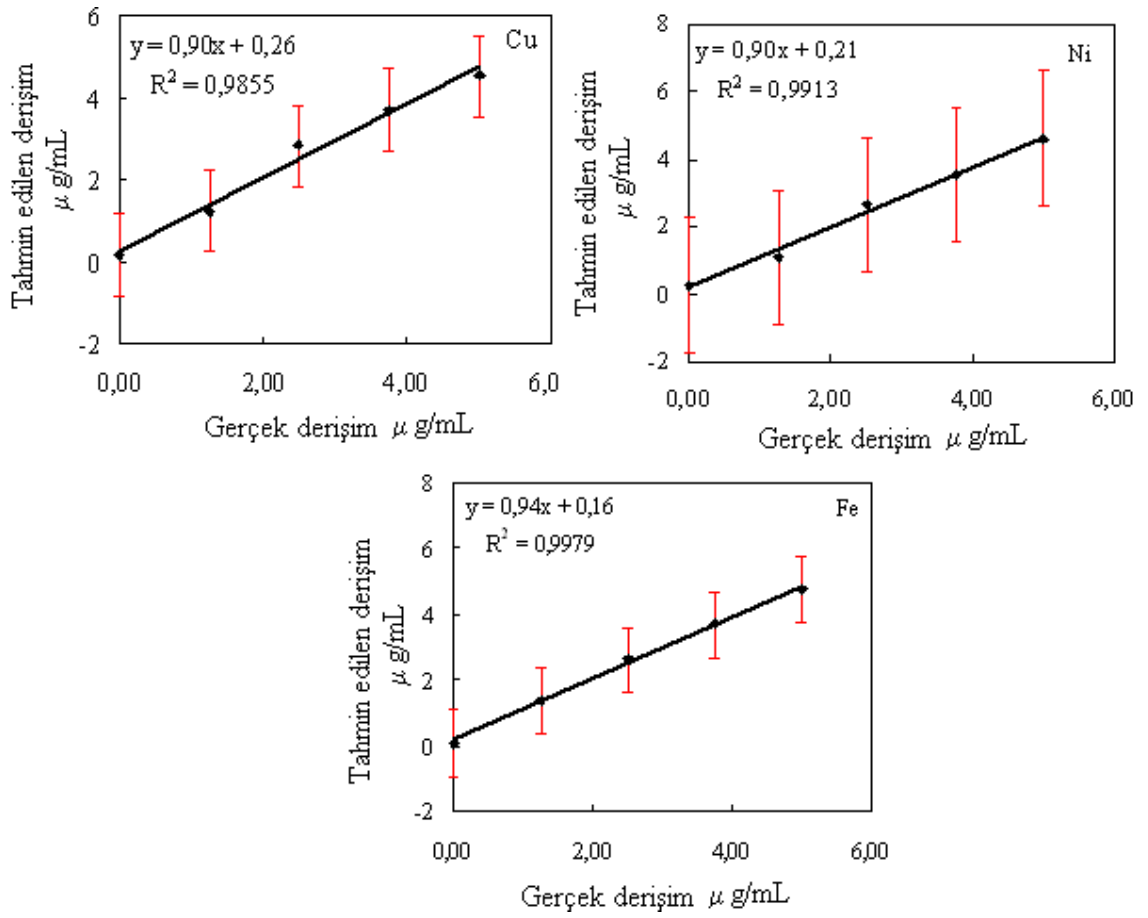
<b>Metal iyonları</b>	<b>SEC</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Kesim</b>	<b>Eğim</b>	<b>PRESS</b>
<b>Cu</b>	0,12	0,98	0,26	0,90	8,14
<b>Ni</b>	0,11	0,99	0,21	0,89	6,44
<b>Pb</b>	0,36	0,32	2,20	0,12	68,83
<b>Zn</b>	0,32	0,69	0,32	1,70	52,60
<b>Mn</b>	0,32	0,69	1,73	0,31	54,14
<b>Fe</b>	0,09	0,99	0,16	0,94	4,76

Çizelge 4.12 Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) içeren çalışma setleri için PCR yöntemiyle elde edilen ortalama % geri kazanım sonuçları

Numune	Konulan (µg/mL)						Bulunan (µg/mL)						Geri kazanım (µg/mL)					
	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe
T1	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	3,42	2,24	2,04	3,03	3,15	2,73	136,75	89,45	81,80	121,26	126,19	109,29
T2	2,50	0,00	0,00	5,00	1,25	5,00	3,50	1,35	2,84	2,96	2,62	4,44	140,05			59,26	209,44	88,73
T3	0,00	0,00	5,00	1,25	5,00	2,50	0,20	-0,37	3,45	2,75	3,25	2,18			68,96	219,68	64,96	87,09
T4	0,00	5,00	1,25	5,00	2,50	1,25	0,11	5,27	3,29	3,94	3,51	1,58		105,49	263,00	78,86	140,42	126,06
T5	5,00	1,25	5,00	2,50	1,25	1,25	5,88	0,63	3,30	3,45	3,14	2,12	117,66	50,48	66,06	138,06	251,27	169,83
T6	1,25	5,00	2,50	1,25	1,25	3,75	1,18	4,90	1,33	2,38	2,62	3,49	94,74	97,98	53,40	190,54	209,63	93,15
T7	5,00	2,50	1,25	1,25	3,75	5,00	3,73	2,88	2,58	2,60	2,24	3,86	74,65	115,11	206,57	207,87	59,68	77,27
T8	2,50	1,25	1,25	3,75	5,00	3,75	2,39	0,81	1,84	3,62	4,05	3,61	95,72	65,13	147,23	96,45	81,02	96,38
T9	1,25	1,25	3,75	5,00	3,75	2,50	0,91	1,16	2,38	3,80	4,13	2,87	72,97	92,77	63,43	76,07	110,08	114,60
T10	1,25	3,75	5,00	3,75	2,50	5,00	1,62	3,85	2,50	2,18	1,60	5,41	129,68	102,56	50,07	58,06	64,17	108,28
T11	3,75	5,00	3,75	2,50	5,00	5,00	3,71	3,69	3,18	3,16	2,32	4,44	98,83	73,86	84,85	126,22	46,43	88,83
T12	5,00	3,75	2,50	5,00	5,00	0,00	4,54	4,45	1,94	3,13	2,94	0,65	90,90	118,76	77,62	62,50	58,73	
T13	3,75	2,50	5,00	5,00	0,00	3,75	3,90	2,91	2,55	2,84	2,40	3,49	104,04	116,47	50,92	56,75		93,04
T14	2,50	5,00	5,00	0,00	3,75	0,00	3,14	4,81	2,44	1,66	1,46	-0,16	125,61	96,24	48,70		38,86	
T15	5,00	5,00	0,00	3,75	0,00	2,50	4,84	4,43	3,16	2,52	1,44	2,81	96,84	88,50		67,32		112,58
T16	5,00	0,00	3,75	0,00	2,50	3,75	3,71	0,47	3,71	2,20	1,75	3,79	74,28		99,01		69,82	101,09
T17	0,00	3,75	0,00	2,50	3,75	3,75	0,00	3,50	1,94	3,25	3,46	4,06		93,32		130,18	92,40	108,18
T18	3,75	0,00	2,50	3,75	3,75	1,25	3,10	0,22	1,98	3,15	3,87	1,19	82,75		79,03	83,99	103,16	95,50







Şekil 4.68 Cu(II), Ni(II) ve Fe(II) metal iyonlarının gerçek derişimleri ile PCR yöntemi ile elde edilen derişimlerinin regresyon grafiği

#### 4.3.3 PLS yöntemi parametrelerinin değerlendirilmesi

PLS yöntemi ile her bir metal iyonu için geri kazanım ve bağıl standart sapma değerleri hesaplandı. Çizelge 4.14’de verildi.

Karışımlardaki metallerin miktar tayini için PLS kalibrasyonun hesaplanmasında Bölüm 4.3.1.2’de anlatıldığı gibi çapraz validasyon işleminde PRESS, SEC değerleri, gerçek ve tahmin edilen derişimler arasındaki ilişkiye dayalı olarak karışımda bulunan her bir metal iyonu için hesaplandı. Ayrıca, karışımda bulunan metallerin gerçek miktarlarına karşı tahmin edilen değerler grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğruların korelasyon katsayısı ( $R^2$ ), eğimi ve kesim noktası hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13’de verildi. Ayrıca Cu(II), Ni(II) ve Fe(II) iyonları için gerçek derişim değerleri ile tahmin

edilen derişim değerleri arasındaki doğrusal regresyon analiz sonuçları Şekil 4.69’da verildi.

PLS yönteminin kullanılmasıyla elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda hesaplanan SEC, ve PRESS değerlerinin oldukęa küçük olduğu görüldü. Çizelge 4.14 incelendiğinde Cu(II), Ni(II) ve Fe(II) iyonları için SEC ve PRESS değerlerinin diğer metal iyonlarına ait değerlere göre daha düşük olduğu görüldü. Bu sonuç, CLS ve PCR yöntemlerinden elde edilen sonuçlarla uyum gösterdi.

Őzeltelerde bulunan geręek değerlere karşı tahmin edilen değerler grafiğe geğirildiğinde elde edilen doğrudan hesaplanan eğim değerleri incelendiğinde PLS yöntemi ile elde edilen sonuçların diğer yöntemlerle elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü.

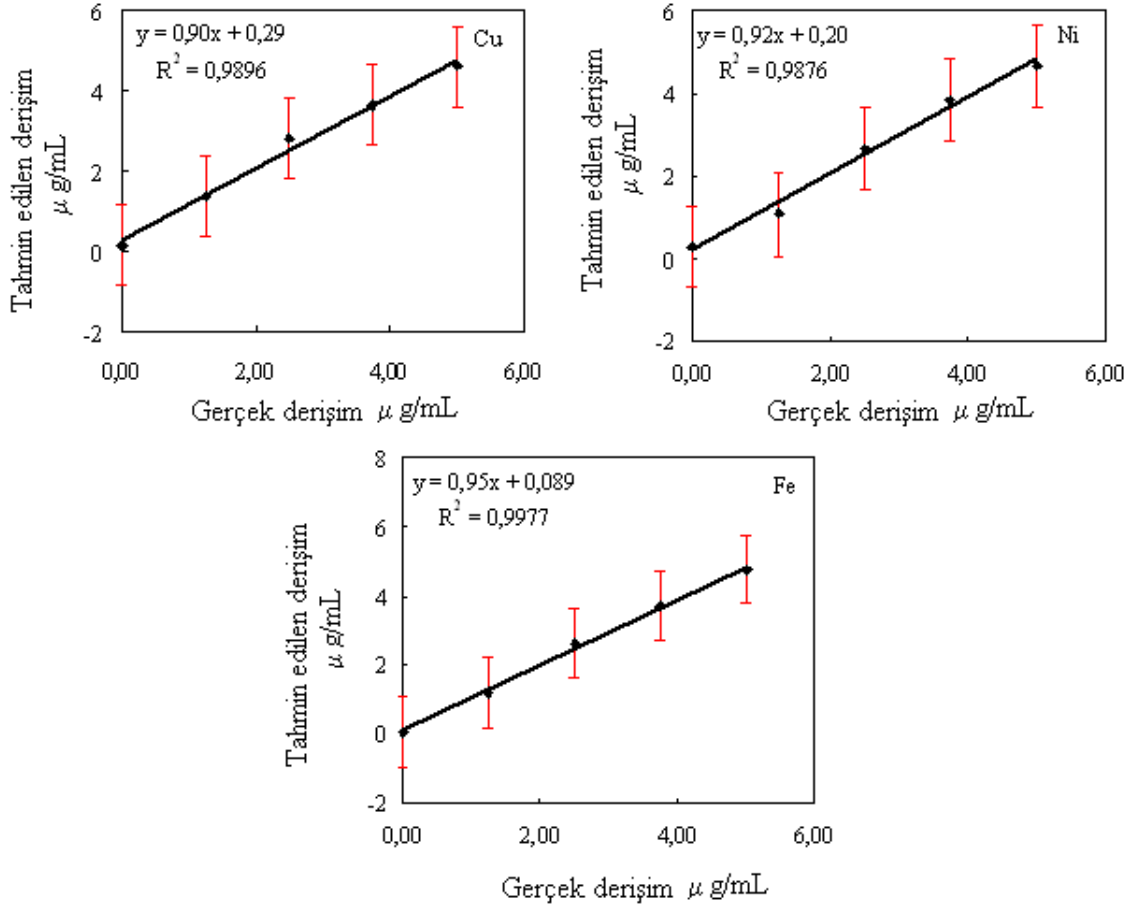
Çizelge 4.13 Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) karışımı analizinde uygulanan PLS yöntemindeki parametreler

Metal iyonları	SEC	R <sup>2</sup>	Kesim	Eğim	PRESS
Cu	0,12	0,99	0,29	0,90	7,66
Ni	0,11	0,99	0,20	0,92	6,02
Pb	0,35	0,41	2,10	0,16	65,83
Zn	0,29	0,95	1,38	0,44	45,90
Mn	0,30	0,83	1,13	0,71	48,01
Fe	0,09	0,99	0,09	0,95	4,60

Çizelge 4. 14 Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) içeren çalışma setleri için PLS yöntemiyle elde edilen ortalama % geri kazanım sonuçları

Numune	Konulan (µg/mL)						Bulunan (µg/mL)						Geri kazanım (µg/mL)					
	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe
T1	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	3,31	2,25	1,92	3,45	3,21	2,74	132,31	90,10	76,92	138,12	128,48	109,58
T2	2,50	0,00	0,00	5,00	1,25	5,00	3,48	1,35	2,87	3,06	2,51	4,46	139,06			61,28	200,69	89,16
T3	0,00	0,00	5,00	1,25	5,00	2,50	0,21	-0,37	3,56	2,53	3,43	2,18			71,24	202,04	68,67	87,08
T4	0,00	5,00	1,25	5,00	2,50	1,25	0,20	5,24	3,20	3,65	3,21	1,56		104,82	255,99	72,93	128,52	124,88
T5	5,00	1,25	5,00	2,50	1,25	1,25	5,88	0,63	3,22	3,36	3,13	2,11	117,55	50,14	64,49	134,33	250,79	168,68
T6	1,25	5,00	2,50	1,25	1,25	3,75	1,07	4,94	1,23	2,72	2,56	3,51	85,35	98,85	49,20	217,30	205,14	93,58
T7	5,00	2,50	1,25	1,25	3,75	5,00	3,80	2,85	2,70	2,36	2,29	3,86	76,00	113,86	216,04	189,11	60,99	77,19
T8	2,50	1,25	1,25	3,75	5,00	3,75	2,31	0,77	1,77	4,03	4,47	3,59	92,24	61,83	141,77	107,47	89,30	95,86
T9	1,25	1,25	3,75	5,00	3,75	2,50	0,87	1,15	2,41	4,04	4,44	2,85	69,93	92,07	64,21	80,85	118,29	114,02
T10	1,25	3,75	5,00	3,75	2,50	5,00	1,67	3,88	2,79	1,91	1,44	5,44	133,35	103,52	55,73	51,00	57,67	108,75
T11	3,75	5,00	3,75	2,50	5,00	5,00	3,75	3,74	3,29	3,00	1,98	4,46	100,07	74,70	87,74	120,17	39,69	89,23
T12	5,00	3,75	2,50	5,00	5,00	0,00	4,67	4,34	2,11	2,72	3,55	0,59	93,45	115,85	84,56	54,40	71,03	
T13	3,75	2,50	5,00	5,00	0,00	3,75	3,85	2,94	2,50	3,31	2,06	3,52	102,54	117,78	50,07	66,18		93,92
T14	2,50	5,00	5,00	0,00	3,75	0,00	3,21	4,81	2,57	1,15	1,53	-0,15	128,50	96,24	51,43		40,73	
T15	5,00	5,00	0,00	3,75	0,00	2,50	4,85	4,54	3,19	2,44	0,82	2,87	96,94	90,81		65,20		114,62
T16	5,00	0,00	3,75	0,00	2,50	3,75	3,89	0,44	3,93	1,33	1,72	3,77	77,82		104,80		68,75	100,52
T17	0,00	3,75	0,00	2,50	3,75	3,75	-0,07	3,52	1,88	3,55	3,49	4,06		93,83		141,89	93,03	108,27





Şekil 4.69 Cu(II), Ni(II) ve Fe(II) metal iyonlarının gerçek derişimleri ile PLS yöntemi ile elde edilen derişimlerinin regresyon grafiği

#### 4.3.4 Yapay numunelere uygulanan CLS, PCR ve PLS yöntemlerinin parametrelerinin değerlendirilmesi

Hazırlanan yapay numune çözeltilerine her bir yöntem ayrı ayrı uygulandı. Hazırlanan yapay numunelere 5'er tekrar deneyi yapıldı.

CLS, PCR ve PLS yöntemlerinin validasyon işlemleri için % 50 DMSO % 50 su içerisinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) metallerinin derişimi 1,00 ppm-4,00 ppm aralığında olacak şekilde bu metal iyonlarının farklı derişimini içeren 2 ayrı numune örneği hazırlandı (Çizelge 3.4). Hazırlanan her iki numune örneğinde 5'er tekrar deneyi yapıldı. Buradan elde edilen sonuçlar kullanılarak daha önce hesaplanan çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinin kesinlik ve doğruluğu test edildi. Geri kazanım değerleri ve

bağıl standart sapma değerleri hesaplandı. Yapay numune örneklerine uygulanan her bir yöntem için elde edilen sonuçlar aşağıda verildi (Çizelge 4.16-4.18).

Hazırlanan N1 ve N2 olarak adlandırılan numunelerin içinde farklı derişimlerde bulunan metallerin miktar tayini için CLS, PLS ve PCR yöntemi ile Bölüm 4.3.1.2’de anlatıldığı gibi PRESS, SEP değerleri ayrı ayrı hesaplandı. Hesaplanan değerler Çizelge 4.15’de verildi.

Çizelge 4.15 incelendiğinde çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinin kullanılmasıyla elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda hesaplanan SEP ve PRESS değerlerinin Cu(II), Ni(II) ve Fe(II) metal iyonları için küçük değerler olduğu görüldü. Bu sonuçlar çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinin kalibrasyonu işleminde sonucunda bulunan sonuçlarla uyum gösterdi.

Çizelge 4.15 Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) karışımı analizinde uygulanan CLS, PCR ve PLS yöntemindeki parametreler

Metal iyonları	CLS				PCR				PLS1			
	SEP		PRESS		SEP		PRESS		SEP		PRESS	
	N1	N2	N1	N2	N1	N2	N1	N2	N1	N2	N1	N2
Cu	0,11	0,04	8,10	0,79	0,09	0,09	5,41	5,52	0,10	0,11	5,92	8,10
Ni	0,02	0,07	0,35	3,34	0,03	0,13	0,44	10,28	0,13	0,12	10,70	9,20
Pb	0,11	0,47	7,57	139,47	0,08	0,17	4,23	18,01	0,20	0,17	25,68	18,65
Zn	0,14	0,49	13,05	15,40	0,17	0,04	17,96	1,12	0,17	0,06	18,22	2,31
Mn	0,21	0,41	28,14	105,16	0,09	0,03	4,53	0,44	0,10	0,04	6,78	1,14
Fe	0,04	0,09	1,03	5,13	0,03	0,03	0,39	0,67	0,04	0,03	0,98	0,58

Çizelge 4.16 Numunelerde CLS yöntemi ile hesaplanan Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) miktarları

Numune	Konulan (µg/mL)						Bulunan (µg/mL)						Geri kazanım (µg/mL)					
	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe
N 1	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	3,78	1,51	5,75	3,25	2,39	2,94	125,90	75,66	143,69	325,21	119,74	97,93
	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	4,63	1,90	2,26	0,82	5,84	3,55	154,36	94,92	56,57	81,92	291,99	118,50
	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	4,03	2,08	4,94	0,63	4,42	3,58	134,39	103,98	123,61	62,62	221,10	119,27
	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	4,09	2,06	3,46	1,00	4,71	3,57	136,23	102,81	86,58	100,36	235,73	119,08
	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	4,61	1,70	3,44	3,79	2,08	3,24	153,63	84,97	85,97	379,31	104,05	107,84
												$\bar{X}$	140,90	92,47	99,28	189,88	194,52	112,53
												SS	12,57	12,09	34,38	150,05	80,13	9,47
												BSS	8,92	13,07	34,63	79,02	41,19	8,42
N 2	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	1,73	5,29	5,20	6,21	0,00	0,84	173,20	132,18	260,04	207,13	0,03	84,25
	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	1,27	4,78	7,74	8,35	-1,80	-0,47	126,56	119,41	386,95	278,21	-59,96	-46,92
	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	0,99	4,17	6,81	8,52	-1,09	0,25	98,92	104,22	340,56	284,14	-36,38	24,94
	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	0,97	4,97	8,11	8,36	-2,22	0,19	96,97	124,35	405,27	278,66	-74,04	19,11
	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	0,57	3,68	7,99	10,30	-2,40	-0,32	56,95	91,89	399,45	343,24	-79,93	-31,56
												$\bar{X}$	110,52	114,41	358,45	278,28	-50,06	9,97
												SS	42,94	16,20	60,60	48,26	32,64	51,93
												BSS	38,85	14,16	16,91	17,34	-65,20	521,05

Çizelge 4.17 Numunelerde PCR yöntemi ile hesaplanan Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) miktarları

Numune	Konulan (µg/mL)						Bulunan (µg/mL)						Geri kazanım (µg/mL)					
	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe
N 1	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	3,79	1,59	3,44	2,92	2,90	3,05	126,67	80,00	86,25	290,00	145,00	101,67
	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	4,14	1,59	2,77	3,07	3,28	3,13	138,33	80,00	68,75	305,00	165,00	105,00
	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	3,76	1,86	3,28	2,67	2,73	3,42	125,00	92,50	82,50	265,00	137,50	113,33
	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	3,74	1,73	2,88	2,85	3,01	3,24	125,00	87,50	72,50	285,00	150,00	108,33
	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	4,53	2,04	3,20	2,96	2,73	3,37	151,67	102,50	80,00	295,00	137,50	111,67
												$\bar{X}$	133,12	88,02	77,87	289,07	146,48	108,07
												SS	11,42	9,71	6,99	14,81	11,50	5,24
												BSS	0,09	0,11	0,09	0,05	0,08	0,05
N 2	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	2,31	5,60	3,31	3,25	2,77	1,52	231,13	139,94	165,44	108,29	92,46	152,36
	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	2,23	5,68	4,03	3,33	2,61	0,87	223,44	142,12	201,59	111,07	87,03	86,95
	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	1,88	4,92	3,78	3,58	3,06	1,34	188,19	123,11	189,14	119,26	102,01	133,51
	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	1,99	5,86	4,14	3,29	2,53	1,51	199,24	146,49	206,81	109,55	84,18	151,09
	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	1,71	4,76	4,10	3,73	3,11	1,10	171,45	119,04	205,20	124,25	103,61	109,74
												$\bar{X}$	202,69	134,14	193,64	114,48	93,86	126,73
												SS	24,69	12,24	17,22	6,94	8,72	28,14
												BSS	12,18	9,13	8,89	6,06	9,29	22,21



Çizelge 4.18 Numunelerde PLS yöntemi ile hesaplanan Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) miktarları

Numune	Konulan (µg/mL)						Bulunan (µg/mL)						Geri kazanım (µg/mL)					
	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe
N 1	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	3,85	1,57	3,40	2,66	2,83	3,02	128,22	78,47	85,00	265,86	141,47	100,81
	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	4,15	1,54	2,67	3,05	3,42	3,09	138,31	77,11	66,73	305,39	170,85	103,13
	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	3,88	1,79	3,30	2,16	2,86	3,37	129,41	89,39	82,61	216,41	142,85	112,46
	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	3,75	1,70	2,78	2,84	3,02	3,21	125,16	84,82	69,59	284,01	150,80	107,00
	3,00	2,00	4,00	1,00	2,00	3,00	4,59	2,03	3,22	2,59	2,75	3,34	153,08	101,48	80,51	259,44	137,30	111,43
												$\bar{X}$	134,84	86,25	76,89	266,22	148,65	106,97
												SS	11,31	9,85	8,18	33,08	13,34	5,07
												BSS	8,39	11,42	10,65	12,43	8,97	4,74
N 2	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	2,42	5,56	3,24	2,76	2,48	1,50	242,12	139,03	161,91	92,12	82,66	150,43
	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	2,53	5,57	4,12	2,00	2,47	0,80	253,23	139,37	206,08	66,54	82,49	80,45
	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	2,07	4,86	3,78	2,79	2,82	1,29	207,10	121,61	188,91	92,91	94,12	129,38
	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	2,30	5,75	4,16	1,92	2,25	1,45	229,52	143,66	208,00	63,88	75,04	144,57
	1,00	4,00	2,00	3,00	3,00	1,00	1,95	4,70	4,19	2,83	2,92	1,05	195,46	117,38	209,38	94,46	97,26	105,46
												$\bar{X}$	225,49	132,21	194,86	81,98	86,32	122,06
												SS	23,99	11,85	20,19	15,36	9,16	29,04
												BSS	10,64	8,96	10,36	18,74	10,61	23,79

## 5. SONUÇLAR

2-[(8-hidroksikinolin-5-il)azo]benzo[*c*]sinnolin (HKAB) maddesinin elektrokimyasal davranışlarının ve spektrofotometrik özelliklerinin incelendiği bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca verilmektedir:

- HKAB maddesinin, Pt mikroelektrotta, 0,10 M TBATFB/DMSO ortamında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarında, üç katodik pik ve üç anodik pik gözlemlendi. Katodik piklerden birinci pike ait  $1e^-$ luk indirgenmenin ardından bir anyonun oluştuğu ve indirgenmemiş moleküldeki -OH grubundan protonun aktarıldığı bir kimyasal basamağın gerçekleştiği, buna göre birinci pike ait elektrot reaksiyon mekanizmasının EC olduğu kanaatine varıldı. Katodik piklerden ikinci pikin, birinci indirgenmeden sonra gerçekleşen kimyasal basamak sonucunda oluşan ürünün radikal oluşturmak üzere  $1e^-$  alarak indirgenmesine ait olduğu, daha sonraki  $1e^-$  aktarımı ile oluştuğu düşünülen radikalın ise molekülün tekrar kendi içinde düzenlenmesinin ardından oluştuğu varsayıldı. Bu nedenle, bu bileşikler için toplam indirgenme mekanizmasının ECEE olduğu,  $3e^-/1H^+$ lu bir indirgenmenin gerçekleştiği söylenebilir. Ayrıca, bu ortamda yapılan derişim çalışmalarına göre, HKAB maddesinin Pt mikroelektrot kullanılarak nicel tayin yapılabileceğine karar verildi.
- HKAB maddesinin, asılı cıva elektrotta, % 50 DMSO- %50 su ortamında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarında asidik ortamda üç katodik pik ve iki anodik pik gözlenirken bazik ortamda iki katodik pik ve iki anodik pik gözlemlendi. Asidik ortamda molekülün önce azo grubu ile  $2e^-$ luk indirgenmesini  $2H^+$  aktararak bir protonlanmanın gerçekleştiği, ardından benzo[*c*]sinnolin halkasından  $2e^-/2H^+$ lu bir indirgenmeye uğradıktan sonra molekülün azo grubuna ait indirgenmiş NH-NH bağına  $2e^-$  aktarılması ile ilgili aminlere parçalandığı düşünüldü. Bu nedenle, asidik ortamdaki indirgenme mekanizmalarının ECECEC mekanizmasına, uygun olduğuna karar verildi. HKAB maddesinin, asılı cıva elektrotta, % 50 DMSO- %50 su ortamında bazik

pH değerlerinde önce azo grubunun  $2e^-$  luk indirgenmesini  $2H^+$  aktararak bir kimyasal basamağın gerçekleştiği, ardından benzo[c]sinnolin halkasından  $2e^-/2H^+$ 'lu bir indirgenmeye uğrayarak maddenin toplam  $4e^-/4H^+$ 'luk indirgenme ile hidrazo formuna indirgen-diği dşunld. Bu nedenle, bu ortamdaki indirgenme mekanizmalarında asidik ortamda olduğu gibi ECEC mekanizmasına uygun olduğuna karar verildi. Ayrıca, platin elektrotta olduğu gibi bu ortamda yapılan derişim çalışmalarında da, HKAB maddesinin % 50 DMSO % 50 su ortamında asılı cıva elektrot kullanılarak nicel tayin yapılabileceğine karar verildi.

- HKAB maddesinin spektrofotometrik özelliklerinin incelendiği tez çalışmasında Cu, Ni, Pb, Zn, Mn ve Fe metal iyonlarını içeren bir karışımdan hiçbir ayırma işlemi yapılmaksızın kemometrik hesaplamalar yapılarak bu metallerin nicel tayinleri yapıldı. Yapılan kemometrik analiz için çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinden CLS, PCR ve PLS yöntemleri kullanıldı. Kullanılan bu yöntemlerle elde edilen verilere göre yapılan hesaplamalar sonunda Cu(II), Ni(II), ve Fe(II) iyonlarının diğer metallerin yanında HKAB maddesinin ligand olarak kullanılmasıyla tayin edilebileceği görüldü. Kullanılan çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinden PCR ve PLS yöntemleri ile elde edilen verilerden hesaplanan sonuçların CLS yönteminden elde edilen sonuçlarla karışılaştırıldığında daha hassas sonuçlar olduğu görüldü.

## KAYNAKLAR

- Abou Elenien, G.M., Ismail, N.A. and El-Maghraby, A.A. 1991. Voltammetric studies on substituted 2- arylazoanthraquinones in non-aqueous medium. *Electrochimica Acta*, 36 (5-6), 927-933.
- Anson F. 1966. Innovations in the study of adsorbed reactions by chronocoulometry. *Analytical Sciences*, 38(1); 54-57.
- Armand, J., Bellec, B.J. and Pinson, J., 1980. Electrochemical reductive carboxylation: Reduction of unsaturated compounds in the presence of methyl chloroformate. *J. Org. Chem*, 48, 2847-2853.
- Asan, N.D.2006. Diflukortolon alerati ve klorkinaldol'ün farmasötik preparatlarda spektrofotometrik yöntemlerle aynı anda miktar tayinleri. Ankara Üniversitesi, 167 sayfa., Ankara.
- Baoxin, L., Dongmei, W., Jiagen, L and Zhujun, Z., 2006. Chemometrics-assisted simultaneous determination of cobalt (II) and chromium (III) with flow-injection chemiluminescence method. *Spectrochimica Acta, Part A*, 65, 67-72.
- Baranski, A.S., Fawcett, W.R. and Gilbert, C.M. 1985. Use of microelectrodes for the rapid determination of the number of electrons involved in an electrode reaction. *Anal. Chem.*, 57(1); 166-170.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons. Inc. New York.
- Baymak, M.S., Celik, H., Ludvik, J., Lund, H and Zuman, P. 2004. Diprotonated hydrazones and oximes as reactive intermediates in electrochemical reductions. *Tetrahedron Letters*, 45; 5113-5115.
- El-Bindary, A. A. and El- Sonbati, A. Z. 1999. Stereochemistry of new nitrogen containing heterocyclic aldehydes. II. Novel bis-bidentate azodye compounds. *Spectroscopy Letters*, 32 (4), 581-600.
- Borman, S.A., Osteryoung, R.A., Osteryoung J.G. and O'Dea, J.J. 1982. *Anal. Chem.*, Pulse Voltammetry - Today and Tomorrow, Pittsburgh Conference, 54; 698A.
- Brereton, R.G. 2003. *Chemometrics Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, UK, University of Bristol, John Wiley & Sons Ltd.
- Chamjangali, M.A., Bagherian, G., Azizi, G., 2005. Simultaneous determination of cobalt, nickel and palladium in micellar media using partial least square regression and direct orthogonal signal correction. *Spectrochimica Acta*, 62, 189-196.
- Çakır, S., Biçer, E., Odabaşoğlu, M. and Albayrak Ç. 2005. Electrochemical and Spectroscopic Study of 4-(Phenyldiazenyl)-2-[[tris-(hydroxymethyl)methyl]aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one Mechanism of the Azo and Imine Electroreduction. *J. Braz. Chem. Soc.*, 16(4); 711-717.

- Deb, B. K. and Ghosh, A. K. 1987. Chelated compounds and derivatives of [ $\beta$  (alkoxycarbonyl)alkyl]tin chlorides. 5-(Arylazo)-8-quinolates, alizarines, and thiocyanate. Preparation and Spectroscopic studies. *Canadian Journal of Chemistry*, 65(6), 1241-1246.
- La Deda, M., Grisolia, A., Aileo I., Crispini, A., Ghedini, M., Belviso, S., Amati, M. and Lelj, F. 2004. Investigations on the electronic effects of the peripheral 4'-group on 5-(4'-substituted)phenylazo-8-hydroxyquinoline ligands: zinc and aluminium complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 16, 2424-2431.
- Degrad, C., Compagnon, P.L., Belot, G. and Jacquin, D., 1980. One step synthesis of cyclic compounds by electrochemical reduction of unsaturated compounds in the presence of dielectrophiles. *J. Org. Chem*, 45, 1189-1196.
- Delahay, P. and Oka, S., Hiroaki, M. 1960. Application of the potentiostatic method to electrode processes with fast coupled chemical reaction. Kinetics of dissociation of monochloroacetic acid. *J. American Chem. Soc.*, 82; 329-332.
- Dinç, E. 2007. Kemometri çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi. 27 (1), 61-92.
- Dubenska, L., Levytska, N., Pooerechna, N. 2001. Polarographic investigation of reduction process of some azodyes and their complex with rare earths. *Talanta*, 54, 221-231.
- Durmuş, Z., Solak, A.O., Durmuş, S. and Kılıç, E. 2000. Electrochemical behavior of benzo[c]cinnoline-N-oxide at mercury electrode. *Analytical Science*, 16, (1), 1-4.
- El-Bindary, A. A. and El-Sonbati, A. Z. 1999. Stereochemistry of new nitrogen containing heterocyclic aldehydes. II. Novel bis-bidentate azodye compounds. *Spectroscopy Letters*, 32 (4), 581-600.
- El-Hallag, I.S., El-Hefnawy, G.B., Moharram, Y.I. and Ghoneim, E.M. 2000. Electrochemical studies of Schiff base compounds derived from antipyrine nucleus in ethanolic buffer solutions. *Can. J. Chem.*, 78; 1170-1177.
- El-Sonbati, A. Z., El-Bindary, A. A., Shoair, A. F. and Younes, R. M. 2001. Stereochemistry of new nitrogen containing heterocyclic aldehyde. VII. Potentiometric, conductometric and thermodynamic studies of novel quinoline azodyes and their metal complexes with some transition metals. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 49 (10), 1308-1313.
- Erikson A. and Nyholm, L. 2001. Coulometric and spectroscopic investigation of the oxidation and reduction of some azosalicylic acids at glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, 46, 1113-1129.
- Fry, A.J. 1972. *Synthetic Organic Electrochemistry*. Harper and Row, New York.
- Garcia, Rodriguez A.M., Torres, A.G., Cano Pavon, J.M. and Bosch Ojeda, C. 1998. Simultaneous determination of cobalt, nickel and copper by UV-visible spectrophotometry with multivariate calibration. *Talanta*, 46, (4), 463-470.

- Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Bastida, R.M. and Brillas, E. 1992. Study by cyclic voltametry of a reversible surface charge transfer reaction when the reactant diffuses of the electrode. *J. Electroanal. Chem*, 324, 19-32.
- Geske, D.H. and Padmanabhan, G.R. 1965. An electron spin rezonance study of the anion radicals of 9, 10-diazaphenanthrene 2, 2'-bipyrimidine and  $\Delta^{2,2'}$  - biisobenzimidazolylidene. *J. Amer. Chem. Soc*, 87, 1951-1955.
- Ghasemi, J., Saaaidpour, S., Ensafi, A. 2004. Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of periodate and iodate based on their reaction with pyrogallol red in acidic media by chemometrics methods. *Analytica Chimica Acta*, 508, 119-126.
- Given, P.H. and Peover, M.E. 1960. Polarografic reduction of aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in dimethylformamide in the presence of proton donors. *J. Chem. Soc*, 385-393, OI: 10.1039/JR 9600000385.
- Gomez, F.B., Reig, F.B. and Falco, P.C., 1999. A chemometric study of simultaneous determination of calcium and magnesium in natural waters. *Talanta*, 49, 155-163.
- Gordon, P.F. and Gregory, P.F. 1983. *Organic Chemistry in Colour*. Springer Verlag, New York, 95-162.
- Gökmeşe, F., Gökmeşe, E., Solak, A.S., Işıklan M. and Kılıç Z. 2005. Investigation of the electrochemical reduction mechanism of 1-[N-(2 pyridyl)aminomethylidene]-2(1H)-naphthalenone (PN). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581, (1), 46-53.
- Graham, E.L. and Donald, L.L. 1975. Benzo[c]cinnoline derivatives. VIII\* properties of hydroxy-and methoxy-benzo[c]cinnolines. *Aust. J. Chem*, 38, 817-823.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D. and Robinson, J. 1990. *Instrumental methods in electrochemistry*. Ellis Horwood Ltd., New York.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J. 1990. *Instrumental methods in electrochemistry*. Ellis Horwood Ltd., New York.
- Gupta, P.N. and Raina, A. 1988. Polarography of 9,10 dizazphenanthrene in absence and presence of Cd(II) and Zn (II). *Annali di Chimica* , 78, 317-326.
- Hadi, A. K. A. 1994. Medium effect on pK values of some 8-hydroxyquinolin azo dyes. *Polish Journal of Chemistry*, 68 (4), 803-806.
- Henry, R. P., Mitchell, P. C. H. and Prue J. E. 1973. Complexes of Vanadium(V) with 8-Quinolone and its substituted derivatives. *Inorganica Chimica Acta*, 7, (1), 150-152.
- Herlem, M.H. and Amerongen, G.V. 1980. Electrochemical behaviour of azo compounds in liquid ammonia. *Analytical Letters*, 13(7), 549-560.
- Hihara, T., Okada, Y. and Morita, Z. 2007. The photo-oxidation of reactive azobenzene dyes and an analysis of their reactivity for the azo and hydrazone tautomers using the semiempirical molecular orbital PM5 method. *Dyes and Pigments*, 75, 225-245.

- Ismail, M.I. 1991. Polarographic reduction mechanism and quantum chemical calculations of some  $\alpha$ -arylhydrazononitriles. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 51; 155-169.
- Isse, A.A., Gennaro, A. and Vianello, E. 1997. Electrochemical reduction of Schiff base ligands H<sub>2</sub>salen and H<sub>2</sub>salophen. *Electrochimica Acta*, 42(13–14); 2065-2071.
- Izutsu, K. 2002. *Electrochemistry in nonaqueous solutions*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Kalk, W. and Schuendehvette, K.H. 1972. German Patent 2, 041.689. (CA77, P3639).
- Kameswara Rao, V., Venkatachalam, C.S. and Kalidas, C. 1988. Electrochemical reduction of hydrazono compounds derived from Meldrum's acid in methanol-water mixtures. *Indian Journal of Chemistry*, 26A; 202–204.
- Kılıç, E. 1988. Monohalojen benzo[c]sinnolinlerin sentezi ve bazı nükleofillerle verdiği aromatik nükleofilik reaksiyon ürünlerinin incelenmesi. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi., Ankara.
- La Deda, M., Grisolia, A., Aileo I., Crispini, A., Ghedini, M., Belviso, S., Amati, M. and Leij, F. 2004. Investigations on the electronic effects of the peripheral 4'-group on 5-(4'-substituted)phenylazo-8-hydroxyquinoline ligands: zinc and aluminium complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 16, 2424-2431
- Laviron, E. and Mugnier, Y. 1978. A study of the isomerization of cis zobenzeneanion radical in Dimethylformamide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 93, (1), 69-73.
- Laviron, E. and Roullier, L. 1980. General expression of the linear potential sweep voltammogram for a surface redox reaction with interactions between the adsorbed molecules. *J. Electroanal.Chem*, 115, 65-74.
- Laviron, E., 1979. General Expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 101, 19-28.
- Loghmani-Khouzani, H., Sabzyan H. and Rezaei-Pooranari, A. 2008. Synthesis and structure of a-azo-2-ketomethylquinolines. *Dyes and Pigments*, 76, 447-454
- Lund, H. and Hammerich O. 2001. *Organic Electrochemistry*, 4th edition. Marcel Dekker, Inc., 106 p., New York.
- Malik, W.U., Jain, R. and Agarwal, S. 1982. Redox behavior of some 2-benzothiazolylylhydrazones of ethyl 2-cyanoethanoate. *Proc. Indian Natn. Sci. Acad., Part A: Physical Sciences* 48(1); 85-91.
- Matter, M. 1957. U.S. Patent 2, 778, 829. (CA 51, 11397).
- Meites, L. 1965. *Polarographic techniques*. Wiley Interscience, p. 144, New York.
- Menek, N. ve Karaman, Y. 2005. Polarographic and voltammetric investigation of 8-hydroxy-7-(4-sulfo-1-naphthylazo)-5-quinoline sulfonic acid. *Dyes and Pigments*, 67, (1), 9-14.

- Menek, N. ve Karaman, Y. 2006. Polarographic and voltammetric investigation of 6'-butoxy-2,6-diamino-3,3'-azodipyridine. *Dyes and Pigments*, 68 (2-3), 101-108.
- Menek, N., Başaran S. and Turgut, G., Odabaşoğlu. 2004. Polarographic and voltammetric investigation of 3-Allyl-4-hydroxyazobenzene. *Dyes and Pigments*, 61, 85-91.
- Millefiori, S. 1980. Effects of proton donors on the electrochemical reduction of the benzo[c]cinnoline in acetonitrile. *J.Heterocyclic. Chem*, 17, 1541-1543.
- Moneeb, M.S., 2006. Polarographic chemometric determination of zinc and nickel in aqueous samples. *Talanta*, 70, 1035–1043.
- Monk, P.S.M. 2001. *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*. John Wiley and Sons. Ltd., New York.
- Mugnier, Y and Laviron, E., 1988. New aspect of the electroreduction of azo compounds: disproportionation reaction of the protonated radical anion ARNH<sup>-</sup> of benzo[c] cinnoline., 53, 5781-5783.
- Niazi, A. 2006 a. Simultaneous spectrophotometric determination of Fe (II) and Fe (III) in pharmaceuticals by partial least squares with chromogenic mixed reagents. *Croatica Chemica Acta*, 79, (4) 573-579.
- Niazi, A. 2006 b. Spectrophotometric simultaneous determination of uranium and thorium using partial least squares regression and orthogonal signal correction. *J. Braz. Chem. Soc*, 17, (5), 1020-1026.
- Nicholson, R.S. and Shain, I. 1964. Theory of stationary electrode polarography: Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Anal. Chem.*, 36(4); 706-724.
- Otto, H.M. 1951. *The polarographic method of analysis*. p.194.
- Panea, I., Pelea, M. and Silberg, I.A. 2006. Azocoupling products. VI. Electronic spectroscopy study of two azocoupling products of 1-(4-hydroxy-6-methylpyrimidin- 2-yl)-3-methyl-pyrazolin-5-one. *Dyes and Pigments*, 68, 165-176.
- Ross, S. D., Kahan, G.J. and Leach, W.A. 1952. The chemical catalytic and polarographic reduction of 2, 2'-dinitrophenyl and its reduction product. *Journal of American Chemical Society*, 74, 4122-4126.
- Sadler, J.L. and Bard, A.J. 1968. The electrochemical reduction of aromatic azo compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 90:8, 1979-1989.
- Sawicki, E. 1957. Physical properties of aminoazobenzene dyes. VI. Intra molecular hydrogen bonding and tautomerism in 4-hydroxyazobenzene derivatives and higher homologues, *Journal Organic Chemistry*, 22 (7), 743-745.
- Saylam, A. 2006. 8-hidroksikinolinin diazolanın çeşitli karbosiklik ve heterosiklik aminlerle tepkimesinden azo bileşiklerinin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, 12-16.
- Saylam, A., Seferoğlu, Z. ve Ertan, N. 2008. Synthesis and spectroscopic properties of new hetarylazo 8-hydroxyquinolines from some heterocyclic amines. *Dyes and Pigments*, 76, 470-476.



- Shoair, A.F., El-Bindary, A. A., El-Sonbati, A. Z. and Younes, R. M. 2001. Stereochemistry of new nitrogen containing heterocyclic aldehyde. VI. Novel structural and properties models of uranyl with quinoline azodyes. *Spectrochimica Acta Part A*, 57, 1683-1691.
- Stradins, J. P. 1964. Studies on the electrochemical mechanism of reduction of carbonyl compounds. *Electrochimica Acta*, 9(6), 711- 720.
- Şener, M. 2006. İçme Sularında Kalsiyum ve Magnezyumun Spektrofotometrik Metotla Simultane Tayini Ve Yapay Sınır Ağları İle Kemometrik Analizi. Yüksek lisans tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, 40 sayfa; Isparta.
- Tan, N.C.G. 2001. Integrated and sequenzial anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes. Doctoral Thesis. Wageningen Universty. Wageningen, The Netherlands, 104.
- Towns, A.D. 1999. Development in azo dyes derived from heterocyclic diazo components. *Dyes and Pigments*, 42, (1), 3-28.
- Uçar, M., Solak, A. O. and Menek, N. 2002. Electrochemical Behavior of 2'-halogenated derivatives of N,N-dimethyl-4-aminobenzene at mercury electrode. *Analytical Science*, 18, 997-1002.
- Ünver, H., Polat, K., Uçar, M. ve Zengin, M. 2003. Synthesis and keto-enol tautomerism in N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)anils. *Spectroscopy Letters*, 36 (4) 287-301.
- Wang, J. 2000. *Analytical Electrochemistry*. 2nd edition. John Wiley and Sons. Inc. New York.
- Wopschall, R.H. and Shain, I. 1967. Adsorption effects in stationary electrode polarography with a chemical reaction following charge transfer. *Anal. Chem.*, 39(13); 1535-1542
- Zidan, A.S.A. 2002. Studies on some transition metal mixed ligands complexes Olycinyldithiocarbamate and 8-hydroxyquinoline moiety. *Journal of Thermal Analysis and Colorimetry*, 68, 1045-1059.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Funda ÖZCAN ÖZTÜRK  
Doğum Yeri : Ankara  
Doğum Tarihi : 16.06.1974  
Medeni Hali : Evli  
Yabancı Dili : Almanca

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise : Ankara Kurtuluş Lisesi, 1991  
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Ortaöğrenim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi, Kimya Öğretmenliği Bölümü, 1997  
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Eğitimi Anabilim Dalı 2000

### Çalıştığı Kurum/Kurum ve Yıl:

1998-2008: Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Ortaöğrenim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi, Kimya Öğretmenliği Bölümü, Araştırma Görevlisi

### Yayınları (SCI ve diğer)

**Öztürk, Funda.,** Durmuş, Z., Kılıç, E., Kılıç, E., 2-[(8-hidroksikinolinil)azo]benzo[c]sinnolinin asılı civa elektrotta elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, XX: Ulusal Kimya Kongresi, 4-8 Eylül 2006, Kayseri.

**Öztürk, Funda.,** Durmuş, Z., Kılıç, E., Kılıç, E., Benzo[c] sinnolin türevi yardımıyla nikel tayini için spektrofotometrik yöntem geliştirilmesi, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, 30 Eylül- 4 Ekim 2005, Kuşadası.

**Öztürk, Funda.,** Durmuş, Z., Kılıç, E., Kılıç, E., Electrochemical Behaviour of azo derivative of benzo[c]cinnoline at platinum electrode in dimethylsulfoxide, 3<sup>rd</sup> Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry 12<sup>th</sup> - 14<sup>th</sup> of September 2005, Constanta, Romania.

Morgil, İnci., Yılmaz, Ayhan., **Özcan, Funda.,** Erdem, Emine., Öğrencilerin elektrokimya konusundaki kavram yanlışlarının farklı madde türleri ile saptanması, V. Ulusal Fen Bilimleri ve Matematik Eğitimi Kongresi, 16-18 Eylül 2002, Ankara.

Morgil, İnci., Yılmaz, Ayhan., **Özcan, Funda.**, Erökten, Seçil., Bewertung der Chemiekennntnisse von Schülern der Sekundarstufe, die anhand Ihrere ÖSS Punkte einen Studienplatz Erhielten, IV. Ulusal Fen Bilimleri Eğitimi Kongresi, 6 Ağustos 2000, Ankara.

Yılmaz, Ayhan., Morgil, İnci., Erökten, Seçil.,**Özcan, Funda.**, Kimyasal bağlar konusunda çoktan seçmeli ve kısa cevap gerektiren test maddelerinin öğrenci başarısını yansıtması açısından karşılaştırılması, IV. Ulusal Fen Bilimleri Eğitimi Kongresi, 6 Ağustos 2000, Ankara.

Yılmaz, Ayhan., Morgil, İnci., **Özcan, Funda.**, Erökten Seçil., Fen eğitiminde fizik, biyoloji ve kimya öğrencilerinin yaptıkları temel fen derslerine ait uygulamaların değerlendirilmesi, XIV. Ulusal Kimya Kongresi, 10-15 Eylül 2000, Diyarbakır.

Morgil, İnci., Seçken, Nilgün., Yılmaz, Ayhan., **Özcan, Funda.**, Erökten, Seçil., ve Çağlayangöl, Işıl., Yükseköğretim giriş sınavında öğrencilerin kimya eğitimi ile ilgili tercihlerinin ve sorulan kimya sorularının değerlendirilmesi, XIV. Ulusal Kimya Kongresi, 10-15 Eylül 2000, Diyarbakır.

Morgil, İnci., **Özcan, Funda.**, Öğrenci ve öğretmen algılamalarına göre ortaöğretimde kimya eğitiminin sorunları ve öneriler, XIII. Ulusal Kimya Kongresi, 31 Ağustos- 4 Eylül 1999, Samsun.

Morgil, İnci., Yücel, Seda., Erökten, Seçil ve **Özcan, Funda.**, Ortaöğretimde öğrencilerin amaçlarının, okul içi ve okul dışı uğraşlarının değerlendirilmesine yönelik ön çalışma, XIII. Ulusal Kimya Kongresi, 31 Ağustos- 4 Eylül 1999, Samsun.